Professor Dr. Franz Schulze's

Lehrbuch

der

Chemie für Landwirthe

zum

Gebrauche bei Vorlesungen

an landwirthschaftlichen Lehranstalten

und

zum Selbstunterrichte.

Dritte Auflage.

Nach dem Tode des Verfassers bearbeitet von

Dr. Theodor Hübener,

Lehrer an der Landwirthschaftsschule zu Flensburg.

Zweiter Theil.

Organische Chemie.

Leipzig,

Baumgärtner's Buchhandlung.

1878.

Inhaltsübersicht des zweiten Bandes.

Zweiter Theil.

Organische Chemie.

Einleitung.

Begriff und Inhalt der organischen Chemie, sowie ihre Beziehung zur Landwirthschaft.

§. 1. Die organische Chemie ist die Lehre von den Kohlenstoffverbindungen, und als solche lehrt sie uns nicht nur die Verbindungen des Kohlenstoffs kennen, welche sich in den Organismen finden, sondern auch alle diejenigen, die sich aus diesen oder aus unorganischen Verbindungen darstellen lassen.

Das Studium dieser organischen Verbindungen können wir nach einer doppelten Richtung hin betreiben, einmal, sofern wir das Vorkommen, die Zusammensetzung und die gesammten Eigenschaften dieser Stoffe erforschen, oder sofern wir suchen, ihren Ursprung, ihre allmälige Umgestaltung und besonders ihre lebendige Beziehung zu dem Organismus, dem sie angehören, zu ermitteln. Wir bezeichnen diese beiden Richtungen als die rein chemische und die physiologische. Für unsern, auf die Landwirthschaft bezüglichen Standpunkt dürfen wir keine dieser beiden Richtungen einseitig verfolgen: denn abgesehen davon, daß sie sich gegenseitig bedingen, und also die eine ohne Berücksichtigung der andern gar nicht denkbar ist, so bietet sich die organische Chemie nach beiden besonderen Beziehungen als eine der vorzüglichsten Grundlagen der Landwirthschaftswissenschaft dar. Wir lernen durch sie einerseits die Bestandtheile der landwirthschaftlichen Produkte kennen, und entnehmen daraus die richtigen Grundsätze für deren Werthschätzung, zweckentsprechende Behandlung und höhere Verwerthung. Andererseits erwartet die Landwirthschaft von der organischen Chemie Belehrung und Aufschluß über alle diejenigen Lebensbedingungen und Vorgänge in den Pflanzen und Thieren, welche es bei der Ernährung und dem Wachsthum derselben mit der Stoffbildung, also dem Hauptziele der landwirthschaftlichen Produktion, zu thun haben.

Bestandtheile der lebenden Körper.

§. 2. Fast alle Substanzen, aus welchen der Thier- und Pflanzenkörper zusammengesetzt ist, sind der lebenden Natur eigenthümlich und kommen nicht im Mineralreiche, als diesem ursprünglich angehörig, vor, sondern werden erst im Organismus durch den Lebensproceß gebildet. Diese Verbindungen, ebenso wie gewisse ihrer Selbstentmischungs- oder künstlichen Zersetzungsprodukte heißen vorzugsweise organische Substanzen. Dergleichen sind z. B.: die Stärke und der Kleber des Getreides; der Zucker und das Eiweiß in den Rüben; der Zell- und Holzstoff in der Bastfaser des Flachses und im Holze; die öligen Bestandtheile der Samen unserer Oelgewächse; die harzigen Stoffe in den Nadelhölzern; die Weinsteinsäure in dem Safte der Weintrauben; die vielen Farb-, Riech-, Gift- und Arzneistoffe in den verschiedensten Gewächsen; ferner der Käsestoff, die Fette (Butter) und der Milchzucker in der Milch; das Eiweiß im Ei und im Blute; der sich beim Kochen in Leim verwandelnde Bestandtheil der Sehnen und des Zellgewebes u. s. w.

Außer diesen organischen Substanzen aber finden wir in jedem lebenden Körper als durchaus wesentliche Bestandtheile chemische Verbindungen, die der Mineralwelt angehören; sie heißen die unorganischen Bestandtheile der Pflanzen und Thiere. Verbrennen wir einen organischen Körper, so bleiben die meisten von diesen Stoffen als ein unverbrennlicher erdiger oder salziger Rückstand übrig, welchen wir Asche nennen. Das Wasser, von welchem alle festen Theile des Organismus durchfeuchtet oder aufgelöst waren, verflüchtigt sich gleichzeitig mit den Produkten der Verbrennung der verbrennlichen organischen Substanz, unter welchen sich namentlich Kohlensäure, Stickstoffgas und eine neugebildete Portion Wasser befinden. Die thierischen Knochen geben uns wegen der großen Menge unorganischer Substanz, welche in ihnen enthalten ist, ein sehr instructives Beispiel für das gleichzeitige Vorhandensein von beiderlei Bestandtheilen in einem lebenden Körper. Zugleich tritt an ihnen sehr deutlich hervor, von welch großer Bedeutung die unorganischen Bestandtheile für die Lebensverrichtungen des Organismus sein können, dem sie angehören. Für die Verrichtung der Knochen ist es wesentlich, daß sie einen gehörigen Grad von Festigkeit haben. Diesen Grad von Festigkeit verdanken sie aber hauptsächlich dem phosphorsauren Calcium, welches über die Hälfte von dem Gewichte ihrer trocknen Substanz ausmacht (vgl. Bd. I. pag. 234).

Wenn wir uns im Folgenden zunächst im Allgemeinen mit den Bestandtheilen der lebenden Körper beschäftigen und die Quellen aufsuchen wollen, aus denen diese stammen, so haben wir dabei in erster Reihe nur die Pflanzen zu berücksichtigen, da ja die Thiere ihre Nahrung nur dem Pflanzenreiche entnehmen.

§. 3. Die Elementarbestandtheile aller chemischen Verbindungen, welche wir in den lebenden Körpern antreffen, lassen sich, als in deren

Nahrungsstoffen enthalten, und ihrem letzten Ursprunge nach aus der unorganischen Welt herstammend, nachweisen.

So einfach und selbstverständlich dieser Satz heute erscheint, so hat es doch langjähriger Forschungen bedurft, um seine Wahrheit experimentell nachzuweisen und ihm unbeschränkte Annahme von Seiten der Wissenschaft zu verschaffen. Die vielen zu diesem Zwecke ausgeführten Arbeiten sind die wesentlichsten Förderungsmittel der wissenschaftlichen Landwirthschaft gewesen, was am besten aus einer kurzen Darstellung der Geschichte dieser Forschungen erhellt.

Durch voreilige Schlußfolgerungen, zu welchen man aus unvollständig ausgeführten und in ihren Ergebnissen unrichtig verstandenen Versuchen gelangt war, zum Theil auch durch falsche naturphilosophische Speculation verleitet, hatte man früher die Ansicht geltend gemacht: manche von den Elementarbestandtheilen lebender Körper, u. a. Schwefel, Phosphor, Eisen, Silicium, Kalium, Calcium, brauchten als solche, oder in Form von bekannten chemischen Verbindungen derselben, nicht von außen aufgenommen zu werden, sondern würden im Organismus durch dessen Lebenskraft erzeugt. Als Material, woraus sie entstehen sollten, dachte man sich entweder andere Elementarstoffe, oder wohl gar die sogenannten Imponderabilien (besonders Licht und Wärme). Wäre das erstere der Fall, so wäre damit der Begriff, den man mit dem Namen Element zu bezeichnen pflegt, vollständig hinfällig geworden; die Vorstellung aber, wie Licht und Wärme sich in verschiedene wägbare Stoffe verwandeln sollten, ist vollständig unklar.

§. 4. Die erste Anregung zu näheren Untersuchungen über den Ursprung der in den lebenden Körpern sich anhäufenden festen Substanzen wurde durch mehrfältige, von der 2. Hälfte des 17. Jahrhunderts an angestellte Beobachtungen über die Zunahme des Gewichtes von Pflanzen gegeben, welche man in abgeschlossenen und mit ihrem Inhalte an festen erdigen Stoffen gewogenen Töpfen wachsen ließ. Die geringe Gewichtsverminderung der Erde während eines längeren Zeitraums stand in keinem Verhältnisse zu der bedeutenden Gewichtszunahme der in dieser Erde wurzelnden Gewächse. Dies verleitete zu dem Schlusse: sowohl alle näheren Bestandtheile der Pflanzen (damit ist ihre verbrennliche organische Substanz gemeint), als auch alle in ihr vorkommenden Erden und Salze würden aus dem von ihr aufgenommenen Wasser bereitet. Die Bedenken, welche schon damals gegen solche Ansichten erhoben wurden, waren weniger von umsichtig für diesen Zweck angestellten Versuchen, als vielmehr von den allgemeinen Beobachtungen über die Abhängigkeit der Pflanzen von der Bodenmischung entnommen. Indessen führte auch der experimentelle Weg vielfach zu denselben negativen Resultaten. Einen festen Anhalt zur weiteren Lösung des Problems gewann man erst seit dem letzten Viertel des vorigen Jahrhunderts durch die an die Entdeckung des Sauerstoffs sich anschließenden Untersuchungen Priestley's, Senebier's, Ingenhouß's über Pflanzenrespiration, welche zu Anfang des gegenwärtigen Jahrhunderts in dem berühmten Genfer Gelehrten, Theodor de Saussure, ihren eigentlichen Meister

fanden. Durch diese Untersuchungen, und namentlich diejenigen derselben, welche es mit der Beziehung der atmosphärischen Kohlensäure zur Ernährung der Gewächse zu thun hatten, wurde es möglich, die Frage nach dem Ursprunge des verbrennlichen Theils der Gewächse, welcher mit Ausnahme weniger Fälle die Hauptmasse von deren fester Substanz ausmacht, dahin zu beantworten: daß der Kohlenstoff der organischen Körper hauptsächlich aus der atmosphärischen Kohlensäure stammt. Aus Kohlenstoff aber in Verbindung mit den Elementen des, den Gewächsen ohnedies unentbehrlichen und als solches von jeher anerkannten, Wassers sind die meisten Pflanzenstoffe zusammengesetzt. Die Elementarstoffe, welche außer dem Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zur Constituirung des verbrennlichen Theils der Gewächse beitragen, namentlich der Stickstoff, wurden in Bezug auf ihre Menge und ihren Ursprung erst später Gegenstand der Naturforschung.

In Verbindung mit seinen schönen Untersuchungen über die Ernährung der Pflanzen aus den Bestandtheilen der Atmosphäre und über ihre sonstige Wechselwirkung mit der atmosphärischen Luft verfolgte Saussure auf experimentellem Wege zugleich das Problem des Ursprungs der in den Gewächsen enthaltenen unverbrennlichen Bestandtheile. Er sagt selbst in seinen hierüber 1804 erschienenen „Recherches chimiques sur la végétation“: „Diese Arbeit (über den Ursprung der Asche in den Pflanzen) hat mir mehrere neue Entdeckungen eingetragen, welche beweisen, daß alle hierauf bezüglichen Fragen gelöst werden können, ohne der Vegetation schaffende Kräfte und Verwandlungen beizumessen, die den bekannten Beobachtungen zuwider sind.“

Soviel Licht nun auch diese Untersuchungen de Saussure's über die mineralischen Bestandtheile der Gewächse verbreiteten, insbesondere was ihren Ursprung, ihre Verschiedenheit nach Menge und relativer Mischung in verschiedenen Pflanzen, in verschiedenen Theilen einer und derselben Pflanze, und je nach der Bodenbeschaffenheit betrifft; so erschien dennoch den Naturforschern das Problem noch nicht gelöst. Es tauchten sogar noch Zweifel darüber wieder auf: ob die Bestandtheile der Asche, z. B. das Kali, in den Gewächsen schon präexistiren oder erst durch die Verbrennung, wenn auch nur theilweise, entständen, — Zweifel, welche dem damaligen Standpunkte der Chemie nicht mehr entsprachen, obschon sie in der Zeit, wo sie am meisten Gegenstand der Forschung waren, namentlich zu Anfange des 18. Jahrhunderts, vollkommen gerechtfertigt gewesen sein mochten. Auf Veranlassung einer von der holländischen Gesellschaft der Wissenschaften gestellten Preisaufgabe über dieses Thema erschien im Jahre 1819 eine Schrift von J. F. John: „Ueber die Ernährung der Pflanzen im Allgemeinen und den Ursprung der Pottasche und anderer Salze in ihnen insbesondere.“ Durch die in dieser Schrift niedergelegten Untersuchungen konnte jeder Zweifel, die Präexistenz des Kali's in den Pflanzen vor der Einäscherung betreffend, als beseitigt angesehen werden.

§. 5. Noch lange Zeit hindurch hat sich der Einfluß geltend gemacht, den zu Anfang dieses Jahrhunderts bekannt gewordene ungenaue

Versuche und aus denselben hergeleitete Trugschlüsse auf die Ansicht über das Vermögen der organischen Körper, Elementarstoffe zu produciren, ausübten. Unter diesen Versuchen mögen folgende hervorgehoben werden:

Die Berliner Akademie der Wissenschaften hatte die Preisfrage gestellt: „Von welcher Art sind die erdigen Bestandtheile, welche man durch Hülfe der chemischen Zergliederung in den verschiedenen inländischen Getreidearten findet? Treten diese in solche so ein, wie man sie darin findet, oder werden sie durch die Lebenskraft und durch die Wirkung der Organe der Vegetation erzeugt?" Diese Preisfrage wurde von Schrader und Neumann beantwortet, und unter dem Titel veröffentlicht: Zwei Preisschriften über die eigentliche Beschaffenheit und Erzeugung der erdigen Bestandtheile in den verschiedenen inländischen Getreidearten, von J. Ch. C. Schrader, Apotheker in Berlin, und J. S. R. Neumann, Inspector und Pastor zu Templin. Herausgegeben von der K. Akademie der Wissenschaften zu Berlin. Berlin 1800. Der Weg, den Schrader bei dieser Untersuchung eingeschlagen hatte, verdient die Anerkennung, daß er derjenige der exacten Forschung war. Er verfehlte jedoch das Ziel, da nicht alle zur Ermittelung der Wahrheit erforderlichen Bedingungen erfüllt wurden. Die Versuche beschränkten sich auf Roggen und Gerste. Es wurde zuvörderst die Menge und Zusammensetzung des unverbrennlichen Rückstandes untersucht, welchen diese Getreidearten beim Einäschern liefern. Darauf säete Schrader eine Anzahl Körner in theils mit ausgewaschenen Schwefelblumen, theils mit Baumwolle gefüllte Glas- und Porzellangefäße, welche in großen mit Glasfenstern versehenen Kästen dem Luftzuge und der Sonne im Garten ausgesetzt wurden. Zur Befeuchtung der in diesem Medium sich entwickelnden Pflanzen diente kohlensäurehaltiges destillirtes Wasser. Auf diese Weise gelang es, 28 Roggen- und 12 Gerstenhalme von 12—14 Zoll Länge mit samenlosen Aehren zu erhalten. Getrocknet wogen dieselben 108 Gran, d. i. 5mal soviel als die ausgesäeten Körner. Die Analyse wies darin 2,1 Gran, d. i. eine ungleich größere Menge unverbrennlicher Substanz, als in den Samenkörnern enthalten gewesen war, und eine relativ sogar noch größere Menge an Kieselerde, Magnesia, Kalk 2c. nach, als in solchen Kornhalmen, die sich in gewöhnlicher Erde entwickelten: denn ein gleich großes Gewicht der letzteren gab nur 2 Gran Asche. Die Menge der Asche, welche er aus 28 Roggen- und 12 Gerstenkörnern erhielt, betrug nur $^1/_2$ Gran. Mit bloßem Roggen experimente Schrader in etwas größerem Maßstabe: er ließ 3494 Roggenkörner in Schwefel wachsen, soweit die Entwickelung vor sich ging. Die größeren und kleineren Halme nebst den Wurzelfasern und den Resten der Samenhäute wogen trocken 437 Gran, und lieferten 15,1 Gran Asche, während eine ebensogroße Zahl ungekeimter Roggenkörner nur 7,9 Gran unverbrennlichen Rückstand gab. Ferner verbreitete er 1 Pfund Roggenkörner in Porzellangefäßen, ebenso viel in eisernen Schalen, ein paar Linien hoch, und benetzte sie, so oft es nöthig war, mit kohlensäurehaltigem destillirtem Wasser. Die Entwickelung dieser Samenkörner erfolgte nun also unter ähnlichen Umständen wie bei der Malzbereitung. Der Roggen keimte

und trieb in 6 Wochen Halme von 6—8 Zoll, wobei die Pflanzen durch überdeckte Glaskästen und luftige Ueberhänge vor Staub geschützt waren. Nach dem Trocknen wog die ganze Masse der entwickelten organischen Substanz nur etwas mehr als $^1/_3$ von dem Gewichte der Roggenkörner, lieferte aber $43^3/_{20}$ Gran Asche, und darunter $3^7/_{20}$ Gran Kieselerde, während 1 Pfund ungekeimter Roggenkörner nur $26^3/_{10}$ Gran Asche gab und darin $^{15}/_{20}$ Gran Kieselerde.

Es schien also durch diese Versuche ausgemacht, daß die angeführten Stoffe, wenn sie sich in einer Pflanze finden, ein aus andern, dieselben Elemente nicht enthaltenden Materialien, z. B. aus dem Wasser, erzeugtes Produkt der Lebensthätigkeit sein könnten.

Ein ähnliches Resultat ging aus den Versuchen von Braconnot hervor, welchem es gelang, Samen von Sinapis alba, in pulverisirte Bleiglätte, Schwefel oder feine Schrotkörner gesäet, und unter Abhaltung von atmosphärischem Staube, nur mit destillirtem Wasser begossen, zur vollständigen Entwickelung zu bringen. In der Asche dieser Pflanzen fand er eine größere Menge unverbrennlicher Stoffe als in dem Samen, und unter den Bestandtheilen der Asche solche, die in dem Samen gar nicht enthalten waren, z. B. Kieselerde.

Einhof, Lampadius und andere Naturforscher bekräftigten die aus den Schrader'schen und Braconnot'schen Versuchen gewonnenen Resultate dadurch, daß sie glaubten nachgewiesen zu haben, wie in der Asche mancher im Freien gezogenen Gewächse Bestandtheile enthalten seien, von denen sie in dem Standorte keine Spur hatten entdecken können, z. B. Kalk in der Asche von Fichten, die auf einem vermeintlich durchaus kalkleeren Boden gewachsen waren; Kali in einer Boretschpflanze, die in ihrem Standorte kein Kali fand.

Vogel säete später Kressesamen in sorgfältig ausgewaschenes Glas, welches mit destillirtem Wasser feucht erhalten wurde. Er erhielt aus 100 Gran Samen 2040 Gran getrocknete Kressepflanzen, welche 2,03 Gran Schwefel enthielten, d. i. 15mal soviel als 100 Gran Samen, in denen er nur 0,129 Gran Schwefel fand.

§. 6. Das den Gewächsen zugeschriebene Vermögen, Elementarstoffe zu erzeugen oder umzuwandeln, wurde auch auf den Thierkörper ausgedehnt. Bei diesem konnte von vornherein der Ursprung des Materials, woraus seine Hauptmasse gebildet ist, weniger zweifelhaft sein, als bei den Pflanzen, da die Aufnahme der Nahrung und die geringe Zunahme des thierischen Körpers im Verhältnisse zur Menge der aufgenommenen Nahrungsmittel so klar vorliegt. Am wenigsten Schwierigkeiten boten für die Vergleichung der elementaren Zusammensetzung des Organismus mit demjenigen der Nahrung die Fleischfresser dar. Für die Pflanzenfresser blieb das Problem so lange schwierig, bis nachgewiesen war, daß der Gehalt der zur Ernährung der Thiere dienenden Gewächse an organischen Stickstoffverbindungen weit mehr als hinreichend groß genug ist, um die Entstehung und Vermehrung der letzteren im Thierkörper auf Kosten der Nahrung zu gestatten. Verleitet durch ungenügende Kenntniß der Zusammensetzung der Nahrungsmittel hatte man vorzugsweise nur

einzelne Elementarstoffe im Auge, wenn man die Erzeugung von Elementen durch den thierischen Lebensproceß behauptete. Auch hier war es namentlich ebenso wie bei den Pflanzen die unorganische (unverbrennliche) Substanz des Organismus, z. B. das phosphorsaure Calcium der Knochen, das Eisen des Blutes, welche zu Hypothesen und Versuchen Veranlassung gaben. An den letzteren nahmen selbst Forscher von bewährtem Beobachtungs- und Forschungstalente, wie Vauquelin, Antheil. Dieser französische Chemiker fütterte eine Henne 10 Tage lang mit Getreidekörnern, deren Gehalt an Kalk und Kieselerde er zu 15,01 Gramm ermittelt hatte. Die 4 Eier aber, welche das Huhn in dieser Zeit legte, und die Excremente enthielten zusammen 41,06 Gramm Kalk und Kieselerde. Ebenso verglich man die Menge von phosphorsaurem Calcium in den Knochen eines so eben aus dem Ei gekrochenen Hühnchens mit der geringeren Menge dieser mineralischen Substanz in dem unbebrüteten Ei, und glaubte den Ueberschuß aus der vis creatrix des lebenden Organismus erklären zu müssen.

§. 7. Durch diese und andere Versuche schien nun der Satz bewiesen zu sein, daß die Pflanze im Stande sei, durch den Lebensproceß neue Materie zu produciren, und es bedurfte vieler mit der größten Sorgfalt angestellter Untersuchungen, um die fehlerhafte Ausführung der Untersuchungen und damit die Unrichtigkeit dieses Satzes nachzuweisen. Besonders bei den Landwirthen fand diese Ansicht lange Zeit hindurch Glauben, und dies um so mehr, als dieselbe seiner Zeit sogar in Albrecht Thaer ihren Vertreter fand.

Die Ungenauigkeit der Schrader'schen Experimente und mithin die Unrichtigkeit der Folgerungen, welche von ihm und Anderen daraus gezogen waren, wurde zuerst schlagend dargethan durch Jablonski (Dissertatio inauguralis de conditionibus vegetationi necessariis quibusdam. Berolini MDCCCXXXII) und Lassaigne (Observations sur la germination des graines dans le soufre. Journ. de Pharm. T. VII. p. 509), deren Arbeiten darauf abzielten, die Schrader'schen Experimente zu wiederholen, jedoch mit möglichster Vermeidung fremder Bestandtheile, namentlich unorganischer Substanz in dem Wasser und in den Schwefelblumen oder dem sonstigen zur Aufnahme der Samen dienenden Medium. Jablonski wies zuvörderst nach, daß die Schwefelblumen von der Beschaffenheit, wie sie Schrader wahrscheinlich angewandt hatte, mit Kalk und andern unorganischen Substanzen bis zu 1 Procent und darüber verunreinigt seien, und sogar Beimengungen von organischen Stoffen haben. Daß das gewöhnliche destillirte Wasser, wenn bei seiner Bereitung und Aufbewahrung nicht große Sorgfalt angewandt wird, keineswegs als vollkommen rein angesehen werden kann, ist allbekannt. Es läßt beim Verdampfen stets einen kleinen Rückstand, und schon Humphry Davy wies in demselben Alkalien und Erden nach, die sich an dem negativen Ende der galvanischen Säule absetzten, wenn er den elektrischen Strom hindurchgehen ließ. Nachdem Jablonski die Schwefelblumen sowohl wie das anzuwendende Wasser auf das Sorgfältigste gereinigt hatte, säete er verschiedene Samen in den Schwefelblumen aus. Das Resultat war

ein durchaus negatives, denn die Pflänzchen, die nicht schon während des Keimens abgestorben waren, wuchsen nur kurze Zeit und starben ab, sobald die im Samen deponirte Nahrung aufgezehrt war. Jablonski unterließ es, den Aschengehalt der Samen und Pflanzen zu bestimmen, während Lassaigne, der 10 Gramm Buchweizensamen in Schwefelblumen aussäete und in 15 Tagen mehrere mit Blättern bedeckte 6 Centimeter hohe Pflanzen erhielt, in diesen genau soviel Asche von derselben Zusammensetzung fand als in 10 Gramm Samen.

Mit dem Fortschreiten der Chemie wuchs auch immer mehr die Vervollkommnung der analytischen Methoden und Hülfsmittel, so daß die späteren Versuche sich immer größerer Genauigkeit rühmen konnten und daher auch zu günstigeren Resultaten führten. Wiegmann und Polstorff säeten Kressesamen in einem Gewirre von feinstem Platindrath aus, Schulze wandte Zuckerkohle an ꝛc. Wenn auch die neuere Zeit die Untersuchungsmethode in der Weise sehr vervollkommnet hat, daß, bei den sogenannten Wasserculturen, die Pflanzen nur in der wässerigen Lösung der zu ihrer Ernährung nöthigen Salze gezogen werden, so waren doch schon die zuletzt genannten Versuche, so wie viele andere derselben Art, hinreichend, um den Satz zu begründen: daß der lebende Organismus nichts enthält, was nicht den Elementarbestandtheilen nach von außen aufgenommen wäre.

§. 8. Wenn man früher das Kali als ein Produkt der Pflanzen ansah; wenn man nicht begreifen konnte, wie die vermeintlich unlösliche Kieselsäure des Bodens in die Blatt- und Stengelorgane der Gräser gelangen sollte; wenn man in der ganzen organischen Natur phosphorsaure Verbindungen fand, welche der Mineralwelt fremd zu sein schienen; wenn man Kalk in Pflanzen antraf, deren Standort für ganz kalkfrei gehalten wurde; — so wissen wir jetzt: daß allerdings jede Bodenart Kieselsäure in löslicher Modification enthält; daß alle Quellwässer ebenso wie der Wasserauszug der Ackererden mehr als hinreichende Mengen von Kieselsäure gelöst enthalten, um dem Bedürfnisse der spongia lacustris, der Schachtelhalme, der Getreidearten und sonstigen Gräser zu genügen. Der Ursprung der Phosphorsäure im Thierkörper ist nicht mehr räthselhaft, seitdem die genauere Analyse der Pflanzenaschen eine überraschend große Menge von phosphorsauren Salzen in allen Gewächsen aufgedeckt hat. Unseren Hausthieren bietet das Futter, welches Feld und Wiesen lieferten, weit mehr von jenen Salzen, als zur Ausbildung des Knochengerüstes dient, oder in die Milch übergeht, und in der thierischen Oekonomie irgend wie sonst verbraucht wird. Der größte Theil der Phosphorsäure geht, an Calcium und Magnesium gebunden, in die Excremente über, von wo er seinen Weg in neue Ernten findet. Das molybdänsaure Ammonium (das empfindlichste Reagens auf Phosphorsäure) hat uns einen großen Theil der Urgesteine, auf welche wir den Ursprung aller Bodenarten zurückzuführen haben, als letzte und unversiegbare Quelle des den organischen Körpern zu Gute kommenden Phosphors kennen gelehrt. Denselben untrüglichen Aufschluß hat uns die Analyse des Feldspaths und der aus dessen Verwitterung hervor-

gegangenen Produkte über das Kali gegeben, welches von den Pflanzenwurzeln sorgsam aus dem Boden aufgelesen und angesammelt wird, so daß uns für den Zweck der Pottaschebereitung die Pflanze fast wie ein Apparat vorkommen möchte, der uns die Mühe erleichtert, aus Mineralien oder Erdgemischen Kali darzustellen. Den Kalk anlangend, so möchte es wohl schwer sein, irgend eine Bodenart nachzuweisen, welche, ohne gerade durchaus steril zu sein, einen gänzlichen Mangel an Calciumsalzen oder auch nur eine den Uebergang von Calcium an die darauf wachsenden Pflanzen ausschließende Armuth an ihnen verriethe. Es ist eine ganz gewöhnliche Erscheinung, daß das kohlensaure Calcium aus dem Boden verschwindet; dann bleibt aber immer noch ein gewisser Vorrath von Verbindungen des Calciums mit Kieselsäure oder humusartigen Säuren. Aus diesem Vorrathe schöpfen diejenigen Gewächse, welche den an kohlensaurem Calcium Mangel leidenden sauren Boden charakterisiren, demungeachtet aber eine kalkhaltige Asche geben. So fand Schulze z. B. in der Asche von Rumex acetosella 18,535 Procent, in der der Wucherblume (Chrysanthemum segetum) 7,512 Procent kohlensaures Calcium, entsprechend mehr als 1 Procent von dem Gewichte des trocknen Krautes; beides sind Pflanzen, die nach einer Mergelung verschwinden und also das kohlensaure Calcium zu fliehen scheinen.

Nachdem nun nicht allein durch die angeführten Untersuchungen, sondern durch die vielseitigen durch sie angeregten Arbeiten den Pflanzen die Fähigkeit abgesprochen war, neue Materie zu erzeugen, und nachdem immermehr die verschiedenartigsten Lebenserscheinungen an den Organismen auf bekannte chemische und physikalische Kräfte zurückgeführt waren, mußte auch der Begriff, den man mit dem Worte „Lebenskraft" verband, mehr und mehr schwinden. Die geheimnißvollen Kräfte haben aufgehört zu wirken, und wenn auch noch Manches unerklärt ist, so ist es damit nicht unerklärbar. Die physiologischen Untersuchungen haben schon so vieles bis dahin Räthselhafte aufgeklärt; so jung die Physiologie noch ist, so groß sind doch schon die Resultate ihrer Arbeit; der fort und fort rastlos weiter schreitenden Wissenschaft wird es immer mehr gelingen, das noch über manchen Erscheinungen schwebende Dunkel aufzuklären und mit der Zeit den Schleier, der noch so manche Lebensvorgänge einhüllt, vollständig zu lüften und damit der gesammten Menschheit die größten Dienste zu leisten!

Die unorganischen Bestandtheile der Pflanzen.

§. 9. Bevor wir an unsere eigentliche Aufgabe, die Charakterisirung der wichtigsten organischen Verbindungen, gehen, wird es, dem Zwecke dieses Lehrbuches entsprechend, angemessen sein, das, was bereits im ersten Bande über das Vorkommen und die Bedeutung der unorganischen oder mineralischen Pflanzenbestandtheile gesagt wurde, noch einmal zusammenzufassen und von allgemeinen Gesichtspunkten aus zu beleuchten.

Schon eine oberflächliche Wahrnehmung läßt uns erkennen, daß die Gewächse nicht ausschließlich aus organischer Substanz bestehen. Die große Menge Wasser, welches in jeder lebenden Pflanze enthalten ist, verräth sich durch die feuchte saftige Beschaffenheit, welche es dem Pflanzenkörper verleiht, und durch die Schwierigkeit, welches es der Verbrennung der festen Bestandtheile entgegenstellt. Da ohne dieses Wasser der Lebensproceß gar nicht denkbar sein würde, so müssen wir dasselbe als einen wichtigen und wesentlichen Bestandtheil des pflanzlichen Organismus anerkennen. Außerdem finden wir überall durch die Pflanze vertheilt, und zuweilen große Räume im Innern derselben ausfüllend, Gasarten, welche durch ihre Gegenwart mit dazu beitragen, den Organen, in denen sie auftreten, den ihnen eigenthümlichen Charakter zu verleihen, und von denen mehrere an den vitalen Vorgängen einen mehr als bloß passiven Antheil nehmen. Endlich hinterlassen die Gewächse bei ihrer Verbrennung stets eine große Menge unverbrennlicher Stoffe, welche als sogenannte Asche längst bekannt, aber erst in neuerer Zeit, was ihre Beziehung zum Vegetationsprocesse betrifft, erkannt und gehörig gewürdigt worden sind. Wir würden also überhaupt den Pflanzenkörper nur unvollständig kennen lernen, wenn wir nicht diese drei Arten von unorganischen Bestandtheilen desselben, die Gasarten, das Wasser und die festen mineralischen Stoffe, beachten wollten.

§. 10. Die Gasarten in den Pflanzen. Sie bilden theils den Inhalt der nicht mit Flüssigkeit oder fester Substanz angefüllten Zellen, Gefäße, Intercellularräume und der sonstigen größeren oder kleineren Höhlungen im Innern der Pflanzen, theils befinden sie sich in dem flüssigen Inhalte jener Räume aufgelöst. In ersterer Beziehung erinnern wir an die hohlen Stengel des Getreides, an den lufterfüllten Raum im Kerngehäuse des Kernobstes, an die Schoten der Hülsenfrüchte, an das Holz mit seinen saftlosen Zellen und Gefäßen, und an viele andere schon mit bloßen Augen wahrnehmbare Luftbehälter. Das Mikroskop giebt uns darüber noch genauere Auskunft, indem wir uns durch den Gebrauch desselben überzeugen, daß nicht nur in abgestorbenen, sondern auch in frischen vollsaftigen, ja selbst ganz jungen Pflanzentheilen, in Blättern, Stengeln, Wurzeln, Blüthenorganen, einzelne Gefäße alsbald nachdem ihr Wachsthum abgeschlossen ist, nicht mehr Flüssigkeit, sondern nur noch Luft führen, während in den davon umgebenen andern Zellenformen die an den flüssigen Inhalt geknüpfte Lebensenergie keine Unterbrechung erleidet. Einen nähern Beleg zu diesem Vorhandensein von Luft in solchen Pflanzentheilen, welche dem unbewaffneten Auge als luftleer erscheinen, bietet der Umstand, daß das specifische Gewicht derselben geringer ist, als dem arithmetischen Mittel zwischen der vorhandenen trocknen Substanz und dem Wasser entspricht. Bei Kartoffeln z. B. von 25 Proc. trockner Substanz, welche letztere ein spec. Gew. von 1,56 zeigt, fand Schulze das spec. Gew. der ganzen Kartoffel stets geringer als 1,14, welche Zahl dem wirklichen arithmetischen Mittel zwischen $^1/_4$ trockner Substanz von 1,56 spec. Gew. und $^3/_4$ Wasser entsprechen würde. Daß das scheinbare specifische Gewicht des trocknen Holzes in

der Regel weit geringer ist, als dasjenige des Wassers, und selbst bis zu 0,5 herabgehen kann, ist eine allbekannte und durch den bloßen Anblick der lufterfüllten Zellen leicht erklärte Thatsache.

Ueber die Zusammensetzung der Luft in den verschiedenen Hohlräumen der Pflanzen sind die Angaben noch sehr verschieden, was sich bei einem näheren Eingehen auf ihre Betheiligung an den Lebensprocessen, was wir uns hier allerdings versagen müssen, leicht erklärt. Nach den Untersuchungen von Schulze enthalten die Hohlräume im Stengel der Gräser, verschiedener Rumexarten und der Angelica officinalis fast reines Stickstoffgas mit höchst unbedeutenden, stets unter 0,5 Proc. betragenden Antheilen von Kohlensäure. Waren die Stengel ganz unverletzt, also von der freien Communication mit der äußern Luft abgeschlossen, so war keine Spur beigemengten Sauerstoffgases darin zu entdecken. Nach de Saussure und Dutrochet enthält die Luft in den Gefäßen der Pflanzen die nämlichen Bestandtheile wie die atmosphärische Luft, nur den Sauerstoff in etwas geringerer Menge. Nach A. v. Humboldt und Th. Bischoff ist die Menge des Sauerstoffs größer als in der atmosphärischen Luft. Die Versuche von Focke dagegen ergaben, daß nur äußerst wenig Sauerstoff, dafür aber eine bedeutende Menge Kohlensäure in der von den Gefäßen eingeschlossenen Luft enthalten sei. Bérard fand die Luft in den Schoten des Blasenbaumes (Colutea arborescens) gleich der atmosphärischen Luft zusammengesetzt und schließt daraus, daß die Haut der Schoten für die Luft durchbringlich sei. Calvert und Ferrand untersuchten die Luft in jüngeren und älteren Schoten von Colutea arborescens, zugleich mit Rücksicht auf den Einfluß der verschiedenen Tageszeiten. Sie fanden 1,4 bis 2,9 Proc. Kohlensäure und 19,3 bis 21,25 Sauerstoff. Aehnliche Untersuchungen stellten sie mit der Luft in den Räumen hohler Stengel an. Diese Versuche ergaben bis zu 4,6 Proc. Kohlensäure (in Arundo Donax) und bis 20,36 Sauerstoff (in Angelica archangelica). Die Kohlensäuremenge war des Nachts größer als am Tage; der Unterschied war aber bei den Hohlräumen nicht so groß als bei den Hülsen.*)

Die in dem Zellsafte der Pflanzen aufgelöste Luft ist nach den verschiedenen Organen, nach dem Entwickelungsstadium der Pflanze und selbst nach der Tageszeit verschieden. Stets finden wir eine namhafte Menge von Kohlensäure darin, welcher man sogar einen Antheil an dem erfrischenden Geschmacke der saftigen Früchte beimißt. Wir kennen im Allgemeinen den Antheil, welchen die Kohlensäure an der Ernährung der Gewächse, also an den Stoffveränderungen im Innern der lebenden Zellen hat, und können schon hieraus die allverbreitete Gegenwart dieses Gases in den Zellsäften erwarten. Sie läßt sich u. A. dadurch leicht nachweisen, daß wir eine Flasche, welche mit frisch zerquetschten Früchten oder andern saftigen Pflanzentheilen gefüllt ist, mit einem in Kalkwasser hineingeleiteten Entbindungsrohr versehen, und den ganzen Apparat unter die Glocke der Luftpumpe bringen. Sobald wir durch Evacuirung des

---

*) Vgl. übrigens Bd. I. pag. 169.

Raumes unter der Glocke die Luft in der Flasche nöthigen, aus der Mündung des Entbindungsrohrs durch das Kalkwasser hindurch zu treten, trübt sich das letztere, indem sich kohlensaures Calcium niederschlägt. Bérard fand in Aepfeln, Birnen und Weintrauben eine Luftmenge, deren Volum ungefähr dem halben dieser Früchte gleichkam, und worin die Kohlensäure stets der bei weitem vorwaltende Bestandtheil (von 31—95 %) war, während die Sauerstoffmenge nur wenige Procente betrug. Die Abscheidung von Sauerstoff durch die Blätter unter dem Einflusse des Lichtes läßt vermuthen, daß auch dieses Gas in den vom Lichte getroffenen Pflanzentheilen vorübergehend vorhanden sei, obschon wir andererseits die nachtheilige Wirkung kennen, welche die atmosphärische Luft auf die lebendige Zellenthätigkeit ausübt, wenn in Folge von Verletzung der äußern Organe die Luft in das Innere der Zellen einzudringen, und auf die Bestandtheile ihres Saftes einzuwirken Gelegenheit findet.

Andere permanente Gase als Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure sind bis jetzt in den Pflanzen nicht beobachtet worden.

§. 11. Das Wasser in den Pflanzen. Auch die scheinbar ganz trocknen Pflanzentheile, z. B. die vollkommen reifen Samen, harten Fruchtschalen, Hülsen, Stroh ꝛc., enthalten, wenn sie nicht künstlich ausgedörrt, und nachher vor dem Zutritte der, bekanntlich stets Feuchtigkeit enthaltenden, atmosphärischen Luft geschützt sind, schon vermöge der Hygroskopicität ihrer Substanz eine gewisse Menge Wasser, welches bis zu 20 Gewichtsprocenten betragen kann, ohne daß uns der betreffende Pflanzentheil feucht erscheint. Selten beträgt es weniger als 10 Proc., indem diese Feuchtigkeitsmenge nur durch längeres Aufbewahren der Substanz, an welcher sie haftet, in trockner Luft und trockner Umgebung sich noch mehr vermindert. Alle Pflanzen und Pflanzenorgane, also namentlich Stecklinge und Samen, welche aus jenem scheinbar trocknen Zustande durch größere Feuchtigkeitsmengen und die andern günstigen Bedingungen wieder zum Leben erweckt werden können, verlieren die Lebensfähigkeit, wenn ihnen, auch ohne Anwendung höherer Temperatur, die letzten Antheile des hygroskopischen Wassers entzogen werden. Obschon daher im Allgemeinen bei der Aufbewahrung aller Art Sämereien der Grundsatz befolgt werden muß, sie vor Feuchtigkeit zu schützen, so darf doch ebenso wenig eine vollständige Austrocknung vorgenommen werden. Es gilt dies besonders von solchen Samen, welche, wie z. B. die der Gräser, durch ihre Kleinheit der austrocknenden Einwirkung der Luft mehr unterworfen und durch ölige Substanzen nicht anderweitig hinreichend geschützt sind.

Durch das Wasser befinden sich die Organe der Pflanze in demjenigen aufgequollenen Zustande, welchem sie ihre lebendige Turgescenz verdanken. Gewisse Bestandtheile derselben nehmen durch vollständige Austrocknung eine erhärtete Beschaffenheit an, welche sie durch nachherige Befeuchtung nicht wieder verlieren. Es gehören dahin namentlich solche Stoffe, von welchen die Zell- und Gefäßwandungen durchdrungen sein müssen, um sich gegenseitig von einer freien Communication des flüssigen

Zellinhaltes abzuschließen, und welchen wir auch sonst einen wesentlichen Antheil an der normalen Bildungsthätigkeit in der lebenden Pflanze beimessen dürfen.

Die Verarbeitung der aufgenommenen Nahrung, die Saftcirculation, die Entwickelung, das Wachsthum und die Vermehrung der Organe setzen eine gewisse überschüssige Menge von Wasser voraus, welches, so lange die organische Structur nicht gestört ist, durch die nach außen hin abschließenden Membranen vor einer der Tension der Wasserdämpfe entsprechenden Verdunstung geschützt ist.

Die von der Oberfläche der Blatt- und Stengelorgane bei lebenden Pflanzen verdunstende Wassermenge ist meistens um so größer, in je rascherer Entwickelung sich diese Organe befinden; weshalb auch die schnellwachsenden vollsaftigen Pflanzen bei mangelnder Feuchtigkeitszufuhr von außen am leichtesten vertrocknen, und unter dem Einflusse einer warmen und trocknen Atmosphäre am meisten zu leiden haben. Ueberall aber wird das Wasser von lebenden Pflanzen stärker zurückgehalten, als von solchen, welche durch Frost, Hitze, Austrocknung, Vergiftung oder Zerstörung der Organe getödtet sind. Daher dauert auch das Abtrocknen des frisch gemäheten Heues unter gleichen äußern Bedingungen weit länger, als wenn dasselbe schon trocken war und nur durch einen Regenguß durchnäßt wurde. Auch erklärt sich hieraus der Vortheil, welchen die Selbsterhitzung des Heues für die nachherige leichtere Austrocknung desselben darbietet. Durch die Hitze, wenn sie nämlich hoch genug gesteigert ist, werden die einzelnen Gras- oder Kleepflanzen ertödtet, und zum rascheren Ausdunsten ihres Vegetationswassers befähigt.

§. 12. Die Beurtheilung des Werthes aller Culturgewächse, sei es nur in Bezug auf ihre Verwendung als Nahrungsmittel, als Düngungsmaterialien oder zu technischen Zwecken, gründet sich hauptsächlich auf die genaue Kenntniß von ihrer Zusammensetzung. Da nun das Wasser einen vorwiegenden Bestandtheil der meisten ausmacht, die Menge desselben aber höchst ungleich, oder mit andern Worten die allein werthvolle trockene Substanz derselben sehr verschieden ist, dieselbe aber nach dem äußern Verhalten nicht einmal entfernt abgeschätzt werden kann, so ist es um so nöthiger, daß wir uns mit den durch Austrocknungsversuche ermittelten Procentzahlen für die durchschnittliche Menge trockner Substanz in den wichtigsten Futterarten und sonstigen landwirthschaftlichen Culturprodukten bekannt machen. Die nachstehende Tabelle giebt einen gedrängten Ueberblick.

Name des Pflanzentheils	Trockne Substanz in Procenten (durch Austrocknen bei 110 °C. bestimmt)
Die lufttrocknen Samen der meisten Pflanzen	80 bis 92,5 *)
Lufttrockne Stengel u. Blattorgane (Stroh, Heu, trocknes Laub 2c.)	78 = 90
Getreidepflanzen vor der Blüthe	25
= in = = ...	30
Bohnenpflanzen (Vicia faba) vor der Blüthe	12 = 15
= = = in = = ...	15
Erbsen und Wicken in der Blüthe	15
Klee = = = ...	15 = 20
Kartoffelkraut = = = ...	14 = 17
Runkelrübenblätter = = = ...	15
Die meisten krautartigen Gemüsepflanzen	10 = 12
Junges Baumlaub im Frühjahr	20 = 25
Baumlaub im Herbste	30 = 45
Kartoffeln	20 = 30
Runkelrüben	10 = 17
Kohlrüben	10 = 15
Turnips	10 = 15
Junge Spargelpflanzen	5,5 = 8
Topinambur-Stengel und Blätter	14 = 20
= -Knollen	20
Malzkeime	92 = 94
Weintrester	50 = 55
Kartoffelsaft	3 = 5
Runkelrübensaft	8 = 15
Oelkuchen von verschiedenen Oelgewächsen	90 = 94
Grünes Holz	50 = 60
Lufttrocknes Holz	75 = 80

Den Unterschied in dem Wassergehalte verschiedener Theile einer und derselben Pflanze ersehen wir am besten aus E. Wolff's „vergleichende Untersuchungen der Mineralkörper in verschiedenen Theilen der Roßkastanie“:

Name der veget. Substanz	Trockne Substanz nach Procenten	Name der veget. Substanz	Trockne Substanz nach Procenten
Holz	51,55	Blumenblätter . .	13,55
Bast	45,02	Unreife Früchte .	18,99
Blattstengel . . .	15,96	Reife Früchte	
Blätter	24,59	a. Kernsubstanz .	47,12 bis 50,33
Blüthenstiele . .	14,71	b. Grüne Schale	17,30 = 18,88
Kelchtheile . . .	16,84	c. Braune Schale	36,00 = 39,09
Staubfäden . . .	16,40		

*) Der große Unterschied in diesen Zahlen ist weniger von der Natur der verschiedenen Sämereien, als vielmehr von dem Alter derselben, der Art der Abtrocknung und den Bedingungen, welchen sie bei der Aufbewahrung unterworfen sind, abhängig. Wir entfernen uns wenig von der Wahrheit, wenn wir in einer Getreideart, einer Hülsenfrucht oder einem Oelsamen 88 Procent trockne Substanz oder 12 Procent Feuchtigkeit annehmen.

Zur Beurtheilung des Futter- und sonstigen Werthes vieler Gewächse genügen schon einigermaßen die in vorstehender Tabelle mitgetheilten Zahlenverhältnisse. Vergleichen wir z. B. die Menge der trocknen Substanz in den Runkelrüben und in den Kartoffeln, so finden wir sie in den letzteren fast doppelt so groß als in jenen. Hieraus läßt sich vermuthen, daß von einer bestimmten Bodenfläche bei gleicher Bodenkraft und sonstigen die Cultur begünstigenden Bedingungen eine weit größere Gewichtsmenge Runkelrüben als Kartoffeln geerntet werden müsse, daß aber umgekehrt der Futterwerth der Kartoffeln denjenigen der Runkelrüben übertreffe, sofern, wie es in diesem Falle wirklich zutrifft, vorausgesetzt werden kann, daß die Menge von assimilirbaren Bestandtheilen in der trocknen Substanz beider Gewächse nicht wesentlich verschieden sei. Um den relativen Werth verschiedener Kartoffelsorten zu beurtheilen, welche zur Stärkefabrikation oder zur Branntweinbrennerei verwendet werden sollen, ist es annähernd genügend, ihre trockne Substanz zu ermitteln: denn wenn dieselbe auch nicht in ganz genau gleichem Verhältnisse zum Stärkegehalte steht, auf welchen es für den genannten Zweck gerade am meisten ankommt, so ist doch im Allgemeinen anzunehmen, daß die minder wässerige Kartoffel auch die mehligere, d. i. stärkehaltigere, sei. In manchen andern Fällen würde dagegen eine nur auf die Bestimmung der trocknen Substanz gegründete Werthschätzung sehr täuschen: so z. B. ist das Verhältniß zwischen dem Zuckergehalte der Runkelrüben und ihrer trocknen Substanz sehr variabel, und würde daher der Gehalt an letzterer bei einer Runkelrübensorte gar keinen Maßstab für die Anwendbarkeit derselben zur Zuckerfabrikation abgeben können. Ebenso begegnet uns häufig bei gleichen Mengen trockner Substanz verschiedener Pflanzenstoffe ein sehr ungleicher Werth derselben, wenn es sich um ihre Verwendung zur Viehfütterung oder als Düngungsmaterial handelt. Welcher Maßstab für diese Zwecke außer demjenigen der trocknen Substanz anzuwenden sei, werden wir später untersuchen.

§. 13. Die mineralischen Bestandtheile der Pflanzen. Mit diesem Namen bezeichnet man gewöhnlich diejenigen Stoffe, welche nach dem Verbrennen einer Pflanze als Asche zurückbleiben. Wenn uns die Asche auch vorzugsweise als Anhalt zur Beurtheilung des Gehaltes einer Pflanze an unorganischen Stoffen dient, so dürfen wir dabei doch nicht außer Augen lassen, daß bei der zur Einäscherung einer Pflanze nöthigen Hitze manche Körper verflüchtigt, andere wieder in gewisser Weise umgewandelt werden. Salpetersäure und Ammoniak werden beim Verbrennen stets zerstört und verflüchtigt, so daß, wenn z. B. salpetersaures Kalium in der Pflanze enthalten ist, in der Asche sich kohlensaures Kalium findet. Von salpetersaurem Ammonium und andern Ammoniumsalzen, deren Säure an und für sich in der Hitze flüchtig oder zerstörbar ist, bleibt beim Einäschern gar nichts übrig. Die Kohlensäure, welche zu den Hauptbestandtheilen der meisten Aschen gehört, war als solche nur zum kleinsten Theile oder gar nicht in der unzerstörten Pflanze enthalten, sondern hat sich erst beim Verbrennen aus dem Kohlenstoff der organischen Substanzen gebildet. Ein höherer

Hitzegrad verflüchtigt manche Körper, welche sich bei minder hoher Temperatur als nicht oder wenigstens minder flüchtig erweisen. Dahin gehören namentlich die Chlorverbindungen, von denen bei einer hierauf nicht Bedacht nehmenden unvorsichtigen Einäscherung häufig so wenig übrig bleibt, daß man aus der Beschaffenheit der Asche auf fast gänzliche Abwesenheit des Chlors in der Pflanze schließen könnte. Auch die Alkalien, selbst wenn sie an Kieselsäure oder Phosphorsäure gebunden waren, können sich auf diese Weise vermindern. Es geht dies u. a. aus der bekannten Thatsache hervor, daß Glasmischungen um so alkaliärmer werden, je stärker, anhaltender oder wiederholter sie einen sehr hohen Hitzegrad auszuhalten haben (das Entglasen der Glasflüsse). Kohlensaures Kalium und kohlensaures Natrium verflüchtigen sich bei starker Rothglühhitze sehr bemerklich. Lebhafter Luftzutritt beim Verbrennen, besonders in Begleitung von Wasserdämpfen, reißt einen oft sehr großen Theil der an und für sich gar nicht oder minder flüchtigen Stoffe als Flugasche mit sich fort, und vermindert dadurch nicht nur die Gesammtmenge der Asche, sondern modificirt auch deren Beschaffenheit, da er auf die verschiedenen Bestandtheile derselben nicht auf gleiche Weise einwirkt. Die Phosphorsäure finden wir sehr häufig in Pyrophosphorsäure verändert, eine Umwandlung, die bei höherer Temperatur durch einen lebhaften Luftstrom sowie durch partielle Umsetzung von kohlensauren Alkalien mit phosphorsauren Erdalkalien bewirkt werden kann. Dabei läßt es sich in den seltensten Fällen richtig beurtheilen, ob alle in einer Asche vorhandene Phosphorsäure schon vorher in dieser Form da war, oder erst aus dem Phosphor phosphorhaltiger organischer Substanzen durch den Verbrennungsproceß entstand. Umgekehrt kann auch bei unzweckmäßiger Einäscherung eine Verminderung der Phosphorsäure stattfinden, da dieselbe durch Kohle reducirt werden kann, worauf sich der reducirte Phosphor verflüchtigt. Zu den durch den Einäscherungsproceß besonders veränderlichen Stoffen gehört ferner die Schwefelsäure. Einerseits bildet sie sich, wo sie vorher nicht vorhanden war, auf Kosten des Schwefels der schwefelhaltigen Substanzen, andererseits werden schwefelsaure Salze durch Erhitzen mit Kohle reducirt: es entstehen Schwefelmetalle, aus welchen der Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff oder schwefliger Säure verloren gehen kann. Durch Kieselsäure und Phosphorsäure wird die Schwefelsäure bei hoher Temperatur unmittelbar ausgetrieben; schwefelsaures Eisen verliert die Säure durch bloßes Erhitzen; schwefelsaures Magnesium giebt dieselbe bei Gegenwart von Kohle oder Wasserstoff leicht ab, indem theils Schwefel, theils Schwefligsäure-Anhydrid entweicht. Die Kieselsäure ist in den Pflanzen nie gebunden enthalten, in den Pflanzenaschen finden wir sie aber fast stets gebunden, da sie bei der Einäscherung Kohlensäure und andere Säuren austreiben kann. Es läßt sich dies dadurch verhindern, daß man die einzuäschernde Substanz vor dem Erhitzen mit Salpetersäure befeuchtet, bei der Verbrennung eine zu hohe Temperatur vermeidet, den Rückstand, bevor die letzten kohligen Reste verbrannt sind, mit Salzsäure auszieht, und erst dann die Einäscherung vollendet. Man erhält auf diese Weise bei Gräsern und andern

kieselsäurereichen Gewächsen die Kieselsäure ganz in derjenigen Form, welche sie in der lebenden Pflanze hatte, sich nämlich an die organische Zellstructur anlehnend. Das Eisen, in welcher Form es auch der lebenden Pflanze angehört haben mag, erscheint in der Asche als freies Eisenoxyd oder an Phosphorsäure gebunden; das Mangan häufig als mangansaures Salz.

§. 14. Folgende Elemente sind bis jetzt in den Pflanzen überhaupt nachgewiesen: Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Chlor, Brom, Jod, Fluor, Silicium, Kalium, Natrium, Rubidium, Cäsium, Lithium, Calcium, Magnesium, Baryum, Strontium, Aluminium, Eisen, Mangan, Kupfer, Zink, Kobalt, Nickel. Von diesen Elementen sind nun aber viele bis jetzt entweder nur in einzelnen Pflanzenaschen oder in außerordentlich geringer Menge gefunden worden. Jod und Brom z. B. sind fast ganz auf Meeres- oder Salzpflanzen beschränkt, Aluminium nur auf einzelne Landpflanzen &c., so daß, wenn wir die selteneren Elemente abrechnen, nur 14 übrig bleiben, von denen wir annehmen dürfen, daß sie die gesammte organische und unorganische Substanz unserer Culturgewächse constituiren. Es sind dies gerade die über die ganze Erdoberfläche verbreiteten, und namentlich den lockeren Erdgemischen, welche den Gewächsen als Standort dienen, angehörigen Stoffe. Bei einer Vergleichung der relativen Mengen, nach welchen diese Stoffe in der Mineralwelt und in den Gewächsen auftreten, begegnen wir höchst bemerkenswerthen Unterschieden: die Pflanze ist in der elementaren Zusammensetzung ihrer unorganischen Substanz weit davon entfernt, ein quantitatives Abbild der chemischen Mischung des Mediums zu geben, aus welchem sie das Material zu ihren feuerbeständigen Bestandtheilen entnimmt. Sie nähert sich in dieser Beziehung allerdings dem in Wasser löslichen Antheile jenes Mediums oder ihres Standortes, aber auch nur bis zu einem solchen Grade, daß sich in der Asche einer jeden einzelnen Pflanze, wenn wir sie mit dem Wasserauszuge des Bodens, worin sie wuchs, vergleichen, eine bestimmte individuelle Selbstständigkeit ausspricht. Die in der Mineralwelt weit verbreitete, und einen Hauptbestandtheil der durch ihr häufiges Vorkommen ausgezeichneten Gesteinsarten bildende Thonerde geht in die Substanz der meisten Gewächse gar nicht ein, während die Phosphorsäure, welche so sparsam auftritt, daß wir Mühe haben, sie in den gewöhnlichen Gebirgs- und Erdarten nachzuweisen, in keiner Pflanze fehlt und zuweilen den Hauptbestandtheil der Asche ausmacht.

§. 15. Die erste und wichtigste Frage, welche sich uns aufdrängt, wenn wir die Bedeutung der festen unorganischen Stoffe in den Gewächsen richtig würdigen wollen, ist die: ob jene Stoffe den Pflanzen und Pflanzentheilen, in welchen sie vorkommen, wesentlich angehören, oder ob wir sie nur als zufällig mit der Feuchtigkeit des Bodens dahin gelangt und abgelagert anzusehen haben? Die Beantwortung dieser Frage ergiebt sich theilweis schon aus dem früher bereits Gesagten, noch mehr aber aus den in der ersten Hälfte dieses Jahrhunderts angestellten

zahlreichen Versuchen, und ist dahin zusammenzufassen: daß ohne Mitwirkung unorganischer Substanzen der vegetabilische Lebensproceß überhaupt nicht vor sich gehen kann, während derselbe umgekehrt, vorausgesetzt, daß alle sonstigen günstigen Bedingungen erfüllt sind, in demselben Verhältnisse gefördert wird, wie jede einzelne Pflanze während ihrer Entwickelung die ihr entsprechenden Mineralkörper in sich aufzunehmen Gelegenheit findet. Es bleibt nun weiter zu erörtern: ob alle einzelnen unorganischen Stoffe, welche wir bei unseren Aschenanalysen antreffen, in der vorhandenen Menge zur Ausbildung der Pflanze nothwendig waren, oder ob den nothwendigen und wesentlichen auch zufällige und unwesentliche sich beimischen. Diese Frage involvirt zugleich noch ein anderes Problem: in wie weit die Vertretung eines Aschenbestandtheiles durch einen andern ihm in chemischer Beziehung nahe stehenden, z. B. des Calciums durch Magnesium, oder des Kaliums durch Natrium, stattfinden könne. Von den älteren zur Lösung dieser Fragen, besonders der ersten, angestellten Untersuchungen sind besonders zu erwähnen diejenigen des Fürsten zu Salm-Horstmar „über die nothwendigen Aschenbestandtheile der Pflanzenarten" (Journal für prakt. Chemie Bd. 46, pag. 190—212). Derselbe verfuhr in der Weise, daß er der Zuckerkohle, worin er die dem Experimente unterworfenen Haferpflanzen wachsen ließ, die betreffenden unorganischen Substanzen sowohl einzeln als in passendem Gemenge beimischte, und beiderlei Versuche dahin abänderte, daß theils stickstoffhaltige Salze mit hinzugefügt wurden, theils keine Stickstoffverbindungen zugegen waren. Diejenigen Versuche, bei welchen die Pflanzen in der reinen unvermischten, nur mit destillirtem Wasser befeuchteten Zuckerkohle wurzelten, ergaben ein durchaus negatives Resultat. Die Pflanzen zeichneten sich durch ein kümmerliches, übrigens proportionirtes Wachsthum und blaßgrünes Ansehen aus und erreichten, ohne zu blühen, eine Höhe von $4\frac{1}{2}$ Zoll. Die neuen Blätter entwickelten sich nur, indem die früheren erst abstarben. Eine ganze Pflanze wog nach dem Trocknen nur 0,05 Gramm. Stickstoffhaltige Zusätze (0,04 Gr. kohlensaures Ammonium in 20 Gr. Wasser gelöst) ohne Aschenbestandtheile lieferten eine unproportionirt gewachsene Pflanze mit langen lebhaft grünen Blättern und mit einer Blüthe. Der $7\frac{1}{2}$ Zoll lange Halm wog nach dem Trocknen auch nur 0,05 Gr. Bei Gegenwart aller Aschenbestandtheile (auf 40 Gr. Zuckerkohle 0,075 Gr. Kieselsäure, diese verbunden mit 0,030 Kali, ferner 0,500 kohlensaures Calcium, 0,040 phosphorsaures Calcium, 0,030 schwefelsaures Calcium, 0,020 kohlensaures Magnesium, 0,020 manganhaltiges Eisen), aber ohne stickstoffhaltige Zusätze, entwickelte sich ein regelmäßiger schmächtiger Halm von 11 Zoll Länge, mit kurzen dunkelgrünen Blättern, mit einer Blüthe, welche keine Frucht ansetzte, und ohne Nebensprossen. Die getrocknete Pflanze wog 0,1 Gr. Durch Zusatz von stickstoffhaltigen Salzen (0,05 Gr. salpetersaurem Ammonium und 0,03 salpetersaurem Calcium) zu jenen Aschenbestandtheilen wurde eine Pflanze von 25 Zoll Länge mit 5 Blüthen und 5 unvollständigen Früchten erzielt. Die Blätter

waren jedoch schwach, blaß grünlichgelb, der Halm unnatürlich schwach. Die getrocknete Pflanze wog 0,37 Gr. Wurden von den genannten Aschenbestandtheilen nur das Eisen und das Mangan weggelassen, der Zusatz von stickstoffhaltigen Salzen aber nicht vermindert, so wuchs die Haferpflanze zwar kräftiger als ohne die Aschenbestandtheile, blieb aber bleich und schwach und nahm eine abnorme Bildung an. Sobald zu der Mischung ein wenig oxydulhaltiges Eisenoxyd hinzukam, erschien auf einmal eine normale Pflanze von dunkelgrüner Farbe, mit üppigen, normal rauhen und steifen Blättern, deren Gewicht das Doppelte der ohne Eisenzusatz gezogenen Pflanze überstieg. Das Eisen brachte aber eine andere Abnormität hervor, nämlich einzelne vertrocknete Stellen auf den Blättern, welche sich durch Vermehrung des Eisens vervielfachten; auch wurde die Blüthenbildung verhindert. Kohlensaures Manganoxydul zu jenen Bestandtheilen hinzugefügt, steigerte die Assimilation und verhinderte die Entstehung der trocknen Stellen auf den dunkelgrünen Blättern, und bedingte, wenn es in geringer Menge hinzugesetzt war, eine normale Entwickelung des Halms und der Halmknoten. In größerer Menge zugesetzt, bewirkte es eine Drehung der Scheide des letzten Blattes um ihre Axe. Ohne Kieselsäure blieb die Pflanze ein niederliegender glatter, bleicher Zwerg; ohne Kalk starb sie schon im zweiten Blatte; ohne Kali oder Natron wurde sie nur 3 Zoll lang; ohne Magnesia blieb sie schwach, niederliegend; ohne Phosphorsäure blieb sie schwach, aber aufrecht und normal gebildet; ohne Schwefelsäure desgleichen; ohne Eisen sehr bleich, schwach und abnorm; ohne Mangan erreichte sie nicht ihre volle Kraft und wenig Blüthen. Ueber die Bedeutung des Chlors stellte sich kein bestimmtes Resultat heraus.

Die Ergebnisse dieser Versuche beweisen nicht nur im Allgemeinen die Unentbehrlichkeit der Aschenbestandtheile für die Entwickelung der Pflanzen, sondern geben insbesondere noch genauen Aufschluß über den Antheil, welchen jeder einzelne Stoff an dem Gesammtresultate nimmt. Nachdem nun seit der Zeit, in der diese Versuche angestellt wurden, die Methoden der Untersuchung in hohem Grade vervollkommnet sind, läßt sich, wenn auch noch nicht für alle Stoffe, so doch für mehrere derselben ihre Bedeutung für die einzelnen Funktionen der Pflanze mit ziemlicher Sicherheit angeben. Derartige Untersuchungen sind jetzt durch die schon erwähnten Wasserculturen relativ einfache und dabei, natürlich bei gewissenhaftem Arbeiten, zuverlässige Resultate liefernde Operationen geworden. Ohne alle die zahlreichen Vegetationsversuche aufzählen zu wollen, die in den verschiedensten Zeitschriften &c. veröffentlicht sind, führen wir hier kurz die wichtigsten Resultate derselben an.

Vom Kali ist durch die von Nobbe angestellten Versuche nachgewiesen, daß eine Pflanze in kalifreier Lösung wie in reinem Wasser vegetirt; sie vermag nicht zu assimiliren und zeigt keine Gewichtszunahme, weil ohne Mitwirkung von Kali in den Chlorophyllkörnern keine Stärke gebildet wird. Für Buchweizen und Roggen stellte sich das Chlorkalium als die wirksamste Verbindungsform heraus. Eine Ersetzung des Kaliums

durch Natrium oder Lithium findet nicht statt, ob auch nicht für Salzpflanzen, ist noch nicht erwiesen.

Was das Calcium betrifft, so finden wir dasselbe in der Pflanze hauptsächlich als oxalsaures Salz. Da es von den Pflanzen wohl zum größten Theile als schwefelsaures oder phosphorsaures Salz aufgenommen wird, so könnte man annehmen, daß es dazu diene, diese beiden Säuren in die Pflanze einzuführen und die für die Pflanze selbst giftige Oxalsäure zu binden. Die Gegenwart der beiden genannten Säuren scheint für die Bildung der Eiweißstoffe, die der Schwefelsäure auch für das Entstehen anderer Schwefelverbindungen, z. B. des Schwefelallyls, nothwendig zu sein.

Die Funktion des Eisens ist für die Pflanzen vielleicht am sichersten erkannt. Ohne Eisen ernährte Pflanzen bleiben chlorotisch, d. h. bleichsüchtig; es kann sich ohne Eisen kein Chlorophyll bilden und ohne letzteres ist wieder eine Assimilation nicht möglich, so daß in völlig eisenfreien Pflanzen keine Stoffzunahme stattfinden kann. Dabei ist das Eisen nur in außerordentlich geringer Menge in den Pflanzen enthalten, auch ist noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen, ob im Chlorophyll selbst Eisen enthalten sei. Gris konnte sogar durch Befeuchten der Blätter chlorotischer Pflanzen mit verdünnter Eisenlösung diese zum Ergrünen bringen.

Das Silicium wird von der Pflanze immer in der Form von löslicher Kieselsäure aufgenommen, die aber in den Pflanzen selbst wieder unlöslich wird und sich der Zellmembran in einer solchen Weise einlagert, daß nach dem Verbrennen und der Behandlung der Asche mit Säure oft ein vollständiges Kieselskelett zurückbleibt. Ihre Nothwendigkeit ist noch nicht erkannt, da es schon gelungen ist, sonst kieselsäurereiche Pflanzen, wie z. B. Mais, fast kieselsäurefrei zu erziehen. Manche Pflanzen sind mit Kieselsäure förmlich incrustirt; hier scheint sie gewissermaßen als Schutz gegen äußere Angriffe zu dienen.

Da die organischen Bestandtheile der Pflanzen aus Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und zum großen Theile auch Stickstoff zusammengesetzt sind, so ergiebt sich die Unentbehrlichkeit dieser Elemente für die Pflanzenernährung von selbst.

§. 16. Einen die verschiedensten Interessen befriedigenden Ueberblick über die festen mineralischen Bestandtheile in den Pflanzen, soweit die bisherigen Aschenanalysen uns Kenntniß davon geben, und zugleich das nöthige Material zu einem Urtheile über das, was von jenen Stoffen jeder Pflanze wesentlich oder nur zufällig ist, verschaffen wir uns am besten dadurch, daß wir uns folgende 4 Fragen zu beantworten versuchen: 1) wie verhalten sich auf einem und demselben Boden verschiedene Gewächse in ihren mineralischen Bestandtheilen? 2) wie verhält sich eine Pflanze in ihren verschiedenen Lebensstadien? 3) wie verhalten sich die verschiedenen Theile einer und derselben Pflanze? 4) wie verhält sich eine bestimmte Pflanze, je nachdem sie von verschiedenen Standorten herrührt?

Die erste Frage läßt sich durch die Analyse der Asche von Landpflanzen nicht vollkommen genügend beantworten, da es schwer sein würde,

einen in jeder Beziehung gleichmäßig zusammengesetzten Boden zu finden; durch das Erziehen von Pflanzen aber in wässerigen Lösungen läßt sich diese Frage leicht beantworten. Auch finden wir in den frei im Wasser schwimmenden Pflanzen Material zur Lösung dieser Aufgabe. Es hat sich nun in der That herausgestellt, daß die Asche solcher in einem und demselben Wasserbehälter gemeinschaftlich wachsenden Pflanzen wesentlich verschieden und für jede besondere Pflanzenspecies eigenthümlich ist, sowohl in der Gesammtmenge, wie in der Mischung der einzelnen Bestandtheile. Dies hat sich auch für solche Wasserpflanzen bestätigt, welche sich ganz unter Wasser entwickelten (plantae submersae), wo also die von der Blattoberfläche aus stattfindende Verdunstung, wie sie bei allen mit der Luft in Berührung kommenden Gewächsen erfolgt, keinen Antheil an der Wurzelaufsaugung haben konnte.

Wenn nun die Aschenanalyse Anhalt zur Vergleichung verschiedener auf demselben Boden gewachsener Pflanzen geben soll, so ist es nothwendig, darauf Rücksicht zu nehmen, daß wir ein gleiches Entwickelungsstadium derselben und die correspondirenden Organe oder die ganzen Pflanzen mit allen ihren Theilen nehmen, um sie der Einäscherung zu unterwerfen. Vergleichen wir z. B. die mineralischen Bestandtheile einer jungen Kleepflanze, von welcher Stengel und Blätter gemeinschaftlich eingeäschert wurden, mit der Asche der von den Blättern befreiten Stengel des bereits in Samen geschossenen Klees, so begegnen wir größeren Unterschieden, als wenn wir mit jungen Klee- und jungen Rapspflanzen eine solche vergleichende Untersuchung anstellen. Der agronomische Standpunkt, sofern für ihn die mineralischen Bestandtheile der Pflanzen von Bedeutung sind, kann zuweilen auch diese Rücksicht schwinden lassen, indem er weiter nichts verlangt, als zu wissen, welche und wie viel unorganische Substanzen dem Boden durch den Anbau eines jeden Culturgewächses entzogen werden, und welchen Ersatz er durch die Düngermaterialien wieder empfängt.

Der Unterschied in der Menge und Beschaffenheit der Asche verschiedener Gewächse ist schon längst bekannt gewesen, ehe noch von den Beziehungen desselben zu der wissenschaftlichen Aufgabe der Pflanzenphysiologie und der Landwirthschaft die Rede war. Das Interesse der Pottaschefabrikation regte zuerst vergleichende Untersuchungen an, welche zu den im I. Bande (pag. 336 u. f.) beim Kalium mitgetheilten Zahlenresultaten führten. Die Extreme von 0,2 Proc. Asche, welche Eichenkernholz, und 15 Proc., welche getrocknetes Kartoffelkraut liefert, sind weit davon entfernt, uns einen vergleichenden Maßstab für das Bedürfniß der Eiche und der Kartoffelpflanze nach mineralischen Stoffen zu geben. Wir dürfen nicht einmal einen ganzen Eichbaum mit seinen Blättern, Zweigen, Rinde, Holz, Wurzel der Kartoffelpflanze oder einem andern einjährigen Gewächse gegenüberstellen; der Vergleich könnte sich von Seiten des Baumes höchstens auf seine jüngsten einjährigen Triebe beschränken: denn das Holz, welches den bei weitem größten Theil von der trocknen Substanz des Baumes ausmacht, repräsentirt die gewissermaßen durch Auslaugung ihres ursprünglichen Gehaltes an mineralischen

Substanzen beraubten Zellen, während die zu den einzelnen Jahresringen gehörenden aschenergiebigen Organe, die Blätter, sich jedes Jahr von dem Baume abtrennten. Sollte daher eine vollgültige Vergleichung zwischen einem Baume und einem einjährigen Gewächse vorgenommen werden, so müßten wir zu jenem alle Blätter und sonstigen Organe, welche er im Verlauf seines bisherigen Wachsthums abgeworfen hatte, mit hinzunehmen.

Nach unsern bisherigen Betrachtungen bedarf es einer sorgfältigen Sichtung des vorliegenden großen Materials an Aschenanalysen, um durch vergleichende Zusammenstellung der letztern den Typus der verschiedenen Gewächse in Bezug auf die ihnen eigenthümlich zukommenden Bestandtheile zu erkennen. Wir dürfen also, auch wenn wir von dem besondern Einflusse, welchen ein verschiedener Standort ausübt, absehen wollen, entweder nur ganze Gewächse von gleichem Entwickelungsstadium, oder die correspondirenden Organe verschiedener Gewächse mit einander vergleichen. Ersteres läßt sich auch nur annähernd erreichen, sofern bisher die Wurzeln unberücksichtigt blieben, wenn eine ganze Pflanze analysirt wurde. Viel leichter wird uns, wie schon oben bemerkt, der Vergleich, wenn es sich nur um die dem landwirthschaftlichen Interesse zunächst liegenden Probleme handelt.

§. 17. Nachstehende Tabelle enthält eine Uebersicht der Aschenmengen von verschiedenen Pflanzen, besonders von den correspondirenden Organen derselben. Die mit W. bezeichneten Zahlen sind Mittelzahlen, entnommen aus: E. Wolff „Aschenanalysen von landwirthschaftlichen Produkten &c.“

Name der Pflanze oder des Pflanzentheils	Asche von 100 Theilen der trocknen Pflanzensubst.	Name des Analytikers
1. Hölzer.		
Eichenholz (Quercus Robur) ohne Splint .	0,200	Th. de Saussure
= = = mit = . .	0,400	= = =
Extract dieses Holzes	6,100	= = =
Pappelholz	0,800	= = =
Maulbeerbaumholz (Morus alba)	0,700	= = =
= =Splint	1,300	= = =
Olivenbaumholz (Olea europaea)	0,580	Alex. Müller
Rothbuchenholz (Fagus silvatica)	0,384	Hertwig
Tannenholz (Pinus picea)	0,328	=
Kiefernholz (Pinus silvestris)	0,143—0,190	Böttinger
Lärchenholz (Larix europaea)	0,322	=
Vogelkirschenholz (Prunus avium)	0,280	Engelmann
Roßkastanienholz (Aesculus Hippocastanum) .	1,050	E. Wolff
Sapanholz (Caesalpinia Sapan)	0,850	Köchlin
Ahornholz (Acer pseudoplatanus)	0,200	Berthier
Korkeichenholz (Quercus Suber)	0,200	=
Eschenholz (Fraxinus excelsior)	0,400	=
Erlenholz (Alnus glutinosa)	0,400	=

Name der Pflanze oder des Pflanzentheils	Asche von 100 Theilen der trocknen Pflanzensubst.	Name des Analytikers
Haselnußholz (Corylus avellana)	0,400	Berthier
Weichselkirschenholz (Prunus Mahaleb . . .	1,600	„
Birkenholz (Betula alba)	0,400	„
Lindenholz (Tilia europaea)	0,500	„
Schwarzholz (Rhus coriaria)	1,490	„
Mahagoniholz (Swietonia Mahagoni) . . .	1,600	„
Buchsbaumholz (Buxus sempervirens) . . .	0,360	„
2. Zweige von Bäumen u. Sträucher.		
Haselstrauch (Corylus avellana)	1,57	Berthier
Maulbeerstrauch (Morus alba)	1,60	„
Dornstrauch	0,50	„
Rother Hollunderstrauch (Sambucus racemosa)	1,64	„
Goldregenstrauch (Cytisus Laburnum)	1,25	„
Eichenreisholz (Quercus Robur)	2,20	„
Eichenzweige	2,25	„
Fichtenzweige (Pinus Abies)	1,50	Th. de Saussure
Weinrebe (Vitis vinifera)	2,89	W.
3. Rinden.		
Eichenrinde (Quercus Robur)	6,00	Th. de Saussure
Bast dieser Rinde	7,30	„ „ „
Rinde von Eichenzweigen (Quercus Robur) .	6,00	„ „ „
Pappelrinde	7,20	„ „ „
Maulbeerbaumrinde (Morus alba)	8,90	„ „ „
Bast dieser Rinde	8,80	„ „ „
Kirschbaumrinde (Prunus avium)	10,37	Engelmann
Lindenrinde (Tilia europaea)	8,81	Franz Schulze
Buchenrinde (Fagus silvatica)	7,09	„ „
Birkenrinde (Betula alba)	5,90	„ „
Tannenrinde (Pinus picea)	1,785	Hertwig
Roßkastanienrinde (Aesculus Hippocast.) . .	5,580	E. Wolff
Bast dieser Rinde	2,270	„ „
4. Blätter.		
Eichenblätter (Quercus Robur) vom 10. Mai	5,30	Th. de Saussure
„ „ „ „ 27. Sept.	5,50	„ „ „
Pappelblätter vom Mai	6,60	„ „ „
„ „ September	9,30	„ „ „
Olivenbaumblätter (Olea europaea)	6,45	Alex. Müller
Roßkastanienblätter (Aesc. Hippoc.) v. 10. Mai	7,20	Th. de Saussure
„ „ „ „ 23. Juli	8,80	„ „ „
„ „ „ im Herbste	9,08	E. Wolff
Blattstengel derselben Blätter	13,87	„ „
Fichtennadeln (Pinus Abies)	6,25	Hertwig
Kiefernadeln (Pinus silvestris)	5,59	Franz Schulze
Tannennadeln (Pinus picea)	7,10	„ „
Tabaksblätter (Nicotiana Tabacum) verschiedene Sorten	18,41	W.
Fingerhutsblätter (Digitalis purpurea) . . .	10,89	Wrightson

Name der Pflanze oder des Pflanzentheils	Asche von 100 Theilen der trocknen Pflanzensubst.	Name des Analytikers
Schierlingsblätter (Conium maculatum) . .	12,80	Wrightson
Hanfblätter (Cannabis sativa)	22,00	Kane
Hopfenblätter (Humulus Lupulus)	18,04	W.
Seekohlblätter (Crambe maritima) . . .	16,736	Herapath
Turnipsblätter (Brassica Rapa)	9,39	Namur
Kartoffelblätter (Solanum tuberosum) nach der Blüthe	12,590	Franz Schulze
Runkelrübenblätter (Beta vulgaris) . . .	13,010	= =
= = = ...	21,50	Boussingault
Blätter von Weizenstroh (Triticum vulgare)	11,520	Franz Schulze
= = Roggenstroh (Secale cereale) .	9,720	= =
= = Huflattig (Tussilago Farfara) .	15,143	= =
5. Blüthentheile und Früchte.		
Blüthenstengel der Roßkastanie	11,36	E. Wolff
Kelchtheile = = ...	6,65	= =
Staubfäden = = ...	6,56	= =
Blumenblätter = = ...	6,10	= =
Unreife Früchte = = ...	4,39	= =
Reife = = =		
a. Kernsubstanz	2,26—3,36	= =
b. grüne Schale	4,53—7,29	= =
c. braune Schale	1,70—2,20	= =
Samen der Rothtanne (Pinus picea) . . .	4,47	Poleck
= = Kiefer (Pinus silvestris) . . .	4,98	=
= = Lärche (Larix europaea) . . .	3,22	Böttinger
weibl. Blüthe vom Hopfen (Humulus Lupulus)	6,50	Watts
Kaffeebohnen	3,19	W.
Olivenfrüchte (Olea europaea)	2,61	Alex. Müller
Krappsamen (Rubia tinctorum)	8,14	Schiel
Same von weißem Senf (Sinapis alba) . .	4,15	James
= = schwarzem Senf (Sinapis nigra) .	4,31	=
= = Raps (Brassica Napus) . . .	4,79	Franz Schulze
= = Lein (Linum usitatissimum) . .	3,69	W.
= = Erbsen (Pisum sativum) . . .	2,73	=
Pericarpium von Erbsen	6,76	Franz Schulze
Same von Bohnen (Phaseolus vulgaris) .	3,29	Thon
= = = (Vicia Faba)	3,45	Franz Schulze
Pericarpium von Bohnen (Vicia Faba) . .	7,91	= =
Same von Linsen (Ervum Lens)	2,06	Levi
= = Wicken (Vicia sativa)	3,10	W.
= = Buchweizen (Polygonum Fagopyr.)	1,37	=
= = Sommergerste	2,60	=
nackter Same von Gerste (Hordeum distichum nudum)	1,82	Franz Schulze
Same von Hafer (Avena sativa)	3,14	W.
nackter Same von Hafer	1,91	Franz Schulze
Same von Winterweizen	1,97	W.
= = Sommerweizen	2,14	=
= = Winterroggen	2,09	=
Embryo von Roggen	5,470	Franz Schulze

Name der Pflanze oder des Pflanzentheils	Asche von 100 Theilen der trocknen Pflanzensubst.	Name des Analytikers
6. Oberirdischer Theil krautartiger Pflanzen nach Abtrennung der Samen (Stroh).		
Stroh von Raps (Brassica Napus) . . .	3,98	Franz Schulze
= = Erbsen (Pisum sativum) . . .	5,13	W.
= = Bohnen (Vicia Faba)	4,95	Franz Schulze
= = = (Phaseolus vulgaris) .	5,21	= =
= = Weizen	5,37	W.
= = Winterroggen	4,79	=
= = Gerste	4,80	=
= = Hafer	4,70	=
= = Mais (Zea Mays)	4,87	=
Kartoffelkraut	15,00	Berthier
=	11,15	Franz Schulze
=	17,80	Boussingault
Flachsstengel	3,53	W.
Hanfstengel	3,90	=
Theeblätter	5,48	=
7. Unterirdische Pflanzentheile (Wurzeln, Rhizome, Stolonen, Zwiebeln).		
Kartoffeln	3,77	W.
Stolonen von Huflattig (Tussilago Farfara)	2,90	Franz Schulze
Zwiebel (Allium sativum)	5,99	= =
Kleewurzeln (Trifolium pratense), oberer holziger Theil	4,35	= =
Kleewurzeln (Trifol. prat.), feinere Fasern	11,27	= =
= die gröberen und feineren nicht gesondert	12,60	Boussingault
Runkelrüben (Beta vulgaris)	6,44	W.
Zuckerrüben	3,86	=
weiße Rübe (Brassica Rapa)	8,01	=
schwedische Rübe	7,44	Herapath
Radieschen (Raphanus sativus)	20,09	=
Möhren (Daucus Carota)	5,58	W.
Pastinak (Pastinaca sativa)	5,934	Herapath
Spargel (Asparagus officinalis)	6,67—6,73	=
= = = ...	6,40	Schlienkamp
Cichorien (Cichorium Intybus)	3,35	W.
Topinambur (Helianthus tuberosus) . . .	4,88	=
Krappwurzel	5,93	=
8. Krautartige Pflanzen (ganzer oberirdischer Theil derselben).		
Weizen in der Blüthe	6,99	W.
Hafer = = = ...	6,87	=
Timotheegras (Phleum pratense)	7,24	=
Fuchsschwanzgras (Alopecurus pratensis) .	7,27	Franz Schulze
Knauelgras (Dactylis glomerata)	5,93	W.
Wiesenheu (allerlei verschiedene Wiesenpflanzen)	6,02	=

Name der Pflanze oder des Pflanzentheils	Asche von 100 Theilen der trocknen Pflanzensubst.	Name des Analytikers
Grummetheu	10,00	Boussingault
Rothklee in der Reife	5,28	W.
„ „ „ Blüthe	6,83	„
„ „ „ „ Blätter	8,77	„
„ „ „ „ Stengel	5,90	„
„ „ „ „ Blüthen	6,84	„
Wicken (Vicia sativa)	13,925	Franz Schulze
Hopfenpflanze	9,87	Nesbit
Schnittsalat (Lactuca sativa)	23,85	Griepenkerl
Weißkohl (Brassica oleracea)	11,62	Stammer
Kleiner Sauerampfer (Rumex acetosella) .	6,243	Franz Schulze
Wucherblume (Chrysanthemum segetum) . .	13,77	„ „
Haidekraut (Erica vulgaris)	2,08	W.
Schöllkraut (Chelidonium majus)	6,85	Rühling
Kornblume (Centaurea Cyanus)	7,32	„
Hundskamille (Anthemis arvensis)	9,66	„
ächte Kamille (Matricaria Chamomilla) . . .	8,51—9,69	„
Kalmus (Acorus Calamus)	6,90	„
Krötensimse (Juncus bufonius)	7,12	Franz Schulze
Wollgras (Eriophorum vaginatum) . . .	3,156	Wiegmann
Torfmoos (Sphagnum palustre)	3,706	„
Blasentang (Fucus vesiculosus)	16,22	Forchhammer
Fingertang (Fucus digitatus)	20,40	Gödechens
Hefepilz	7,65	Mitscherlich

§. 18. Die vorstehenden Zahlenreihen bedürfen keines besondern Commentars, um uns sofort von der allgemeinen Thatsache zu überzeugen, daß die in den verschiedenen Gewächsen enthaltenen Mengen von mineralischen Stoffen sehr ungleich sind, selbst unter ganz analogen Verhältnissen: auf gleichem Boden, in denselben Organen und in gleichem Entwickelungsstadium. Wir werden von dem Inhalte der Tabelle, sofern er sich auf Culturgewächse und Unkräuter bezieht, bei der Theorie der landwirthschaftlichen Pflanzenproduktion, in der Bodenkunde und Düngerlehre häufig Gebrauch zu machen Gelegenheit haben. Den eigentlich charakteristischen Unterschied in den mineralischen Bestandtheilen verschiedener Gewächse, und was in dieser Beziehung jeder einzelnen Pflanzenart charakteristisch ist, erkennen wir noch weit mehr durch die Zusammensetzung der Pflanzenaschen, als durch ihre relative Menge. Untersuchen wir in einem Wickfuttergemenge die Hafer- und Wickenpflanzen, beide in der Blüthe, also in gleichem Entwickelungsstadium, und so, daß alle Theile jeder einzelnen Pflanze gemeinschaftlich eingeäschert werden, so wird sich stets ein sehr bedeutender und charakteristischer Unterschied bei beiderlei Aschen zeigen, und das Typische, was man für jede dieser Aschen herauserkennt, wird sich annähernd wiederholen, mag der Boden, welcher das Wickfutter producirte, auch noch so

verschieden sein: wir werden in der Asche der Haferpflanze immer eine erhebliche Menge Kieselsäure neben weniger Kalk, in der Wickenpflanze eine hervortretende Menge von Kalk neben wenig Kieselsäure finden. Als Beleg hierzu mag eine von Schulze mit möglichster Genauigkeit ausgeführte Analyse von Hafer, Wicken und außerdem einer mit beiden zusammen auf demselben Felde wachsenden Wucherblume (Chrysanthemum segetum) dienen. Auf diese Tabelle folgt eine tabellarische Uebersicht der Zusammensetzung der Asche der verschiedensten Pflanzen.

	Name der Pflanze	Aschenmenge von 100 Theilen trockner Pflanzensubstanz	Bestandtheile der Asche in 100 Thln. derselben, nach Abzug der Kohlensäure u. der unwesentlichen Beimengungen								
			Kieselsäure	Schwefelsäure	Chlor	Phosphorsäure	Kali.	Natron	Kalk	Magnesia	Eisenoxyd
in der Blüthe	Hafer . .	8,710	29,528	1,100	1,059	18,310	34,185	3,513	7,623	3,781	0,901
in der Blüthe	Wicken . .	13,925	3,316	2,713	1,220	17,443	38,352	5,436	26,005	4,900	0,615
in der Blüthe	Wucherblume	13,770	12,236	0,995	0,710	11,331	46,985	9,127	11,512	5,599	2,505

Tabellarische Uebersicht
der Zusammensetzung verschiedener Pflanzenaschen.

Name der Pflanze	Bestandtheile der Asche in 100 Theilen derselben, nach Abzug der Kohlensäure und der unwesentlichen Beimengungen									Name des Analytikers
	Kieselsäure	Schwefelsäure	Chlor oder Chlornatrium	Phosphorsäure	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Eisenoxyd	
1. Hölzer.										
Eiche	0,96	1,16	0,01	3,46	8,43	5,61	75,45	4,49	0,57	Kleinschmidt
Rothbuche . .	1,47	1,35	0,21 (Chlornatr.)	2,70	15,80	2,76	63,45	11,28	0,98	Böttinger
= . .	3,65	2,37		9,15	13,65	10,60	43,80	13,07	0,59 0,93 Thonerde 1,17 Manganoxyd	Hertwig
Ulme	3,07	1,28	—	3,64	21,92	13,72	47,80	7,71	0,86	Wrightson
Weißbuche . .	4,97	1,52	0,40	10,74	10,63	2,54	52,23	8,48	0,12 8,48 Manganoxyd	Fr. Schulze
Linde	—	5,60	1,51 (Chlornatr.)	5,12	37,84	5,53	31,60	4,38	8,42	Hoffmann

Name der Pflanze	Bestandtheile der Asche in 100 Theilen derselben, nach Abzug der Kohlensäure und der unwesentlichen Beimengungen									Name des Analytikers
	Kieselsäure	Schwefelsäure	Chlor oder Chlornatrium	Phosphorsäure	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Eisenoxyd	
Apfelbaum . .	0,93	0,93	0,45 (Chlornatr.)	5,40	19,50	0,45	64,53	7,50	1,24	Fresenius u. Will
Sapanholz . .	0,39	2,44	3,17	3,51	5,05	3,31	77,77	2,99	1,37	Köchlin
Vogelkirsche . .	2,06	4,22	Spur	9,85	26,02	10,13	36,08	11,51	0,09	Engelmann
Roßkastanie . .	2,59	—	12,75 (Chlorkalium)	19,22	17,56	—	42,93	4,95	—	E. Wolff
Rothtanne . .	20,01	—	—	5,99	11,50	6,49	44,98	8,36	0,80	Hertwig
Kiefer . . .	8,39	3,05	1,17 (Chlornatr.)	3,00	10,05	9,98	46,14	13,47	4,65	Levi
Lärche . . .	3,60	1,68	0,92 (Chlornatr.)	3,06	15,24	7,27	27,09	24,51	3,12 + 13,51 Manganoxyd	Böttinger
2. Zweige, Rinden und Blätter.										
Weinreben von Grätz . . .	1,45	1,87	0,83 (Chlornatr.)	16,35	34,13	7,59	32,96	4,66	0,16	Hruschauer
Weinreben von Worms . .	1,15	1,99	1,84	5,25	17,38	28,61	30,05	9,09	4,20	Levi
Weinreben von Meißen . .	0,725	3,628	1,614 (Chlornatr.)	9,511	37,482	1,336	43,867	1,055	0,782	Crasso
Eichenrinde . .	2,35	0,47	0,50	—	5,41	—	78,40	1,25	11,60 Manganoxyd	Berthier
Buchenrinde .	13,60	—	—	3,65	2,34	—	54,53	25,00	0,97	Hertwig
Roßkastanienrinde	1,12	—	5,85 (Chlorkalium)	6,03	8,42	—	76,84	1,71	—	E. Wolff
Ulmenrinde . .	8,77	0,62	—	1,80	2,22	10,09	72,70	3,19	0,59	Wrightson
Lindenrinde . .	—	0,77	2,26 (Chlornatr.)	4,09	16,52	4,64	62,22	8,23	1,27	Hoffmann
Vogelkirschbaumrinde . . .	21,30	0,83	0,64 (Chlornatr.)	3,46	7,96	15,40	44,74	5,46	0,21	Engelmann
Tannennadeln .	10,79	0,63	0,82	6,89	11,13	1,59	62,64	4,61	0,89	Fr. Schulze
Kiefernadeln .	8,15	1,10	0,32	4,48	8,70	2,15	66,54	7,03	1,19	„ „
Roßkastanienblätter	4,90	9,09	10,61 (Chlorkalium)	22,36	21,18	—	29,25	2,61	—	E. Wolff
Tabaksblätter .	8,92	3,86	5,22	3,16	20,07	3,39	41,59	11,72	3,07	W. *)

*) Die mit W. bezeichneten Zahlen sind auch hier den oben erwähnten Tabellen von Wolff entlehnte Durchschnittszahlen.

Name der Pflanze	Bestandtheile der Asche in 100 Theilen derselben, nach Abzug der Kohlensäure und der unwesentlichen Beimengungen									Name des Analytikers
	Kieselsäure	Schwefelsäure	Chlor oder Chlornatrium	Phosphorsäure	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Eisenoxyd	
Fingerhutsblätter	12,78	3,94	9,03 (Chlornatr.)	2,39	43,53	3,70	15,66	6,53	2,44	Wrightson
Schierlingsblätter	2,62	1,70	16,60 (Chlornatr.)	9,45	21,69	9,64	26,40	14,94	1,83	"
Hopfenblätter .	21,56	4,12	2,73	6,08	12,43	3,80	42,55	6,45	0,89	W.
Turnipsblätter .	7,72	5,00	4,09 (Chlornatr.)	1,97	37,15	2,61	32,10	9,36	—	Namur
3. Samen.										
Eicheln . . .	0,96	2,78	0,98 (Chlornatr.)	16,85	64,64	—	6,84	5,57	1,38	Kleinschmidt
Bucheckern . .	1,87	2,20	0,86 (Chlornatr.)	20,74	22,75	9,48	24,44	11,60	2,66 + 3,10 Manganoxyd	Souchay
Quittenkerne .	—	2,68	2,59 (Chlornatr.)	42,32	27,29	3,03	7,79	13,11	1,19	"
Citronenkerne .	—	3,53	2,39 (Chlornatr.)	34,85	34,00	3,60	12,90	8,66	0,25	"
Tannensamen .	11,70	—	0,57 (Chlornatr.)	39,63	21,73	6,75	1,54	16,77	1,31	Poleck
Kiefernsamen .	10,44	—	—	45,96	22,38	1,26	1,86	15,09	3,01	"
Roßkastanien .	0,18	1,17	11,70	22,03	55,82	—	11,73	0,42	—	E. Wolff
Kaffeebohnen .	0,54	3,80	0,91	13,29	62,47	1,64	6,29	9,69	0,65	W.
Krappsamen .	19,22	3,00	10,29 (Chlornatr.)	5,10	20,08	6,20	29,89	2,48	3,74	Schiel
weißer Senf .	3,36	5,41	0,20	37,41	10,02	9,61	21,28	11,25	1,46	James
schwarzer Senf .	2,78	7,17	2,27 (Chlornatr.)	37,39	12,66	7,89	17,34	14,38	1,12	"
Raps . . .	1,42	2,39	0,16	42,33	24,50	1,63	14,18	11,80	1,56	W.
Leinsamen . .	1,24	2,34	0,16	41,50	30,63	2,07	8,10	14,29	1,12	"
Hanfsamen . .	11,90	0,19	0,08	36,46	20,28	0,78	23,64	5,70	1,00	"
Stechapfelsamen	5,21	—	—	34,72	20,22	14,24	4,11	17,56	13,94	Souchay
Erbsen . . .	0,86	3,49	0,86	36,43	41,79	0,96	4,99	7,96	0,86	W.
Ackerbohnen .	0,73	2,53	1,57	38,74	42,49	1,34	4,73	7,08	0,57	"
Gartenbohnen .	0,57	4,05	0,86	35,52	44,01	1,49	6,38	7,62	0,32	"
Linsen . . .	—	—	4,63	36,30	34,76	13,50	6,34	2,47	2,00	Levi
Wicken . . .	1,31	3,69	2,71	37,35	30,14	7,86	8,03	8,95	1,27	W.
Buchweizen . .	0,23	2,11	1,30	48,67	23,07	6,12	4,42	12,42	1,74	"
Winterweizen .	2,11	0,37	0,22	46,98	31,16	2,25	3,34	11,97	1,31	"
Sommerzweien .	1,64	1,52	0,48	48,63	29,99	1,93	2,93	12,09	0,51	"
Winterroggen .	1,88	1,10	0,61	46,93	31,47	1,70	2,63	11,54	1,63	"

Name der Pflanze	Bestandtheile der Asche in 100 Theilen derselben, nach Abzug der Kohlensäure und der unwesentlichen Beimengungen									Name des Analytikers
	Kieselsäure	Schwefelsäure	Chlor oder Chlornatrium	Phosphorsäure	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Eisenoxyd	
Sommergerste .	27,54	1,69	0,93	34,68	20,15	2,53	2,60	8,62	0,97	W.
Nackte Gerste .	0,67	—	—	45,01	35,95	1,01	2,98	13,70	0,68	Fr. Schulze
Nackter Hafer .	2,37	—	—	46,89	33,37	—	3,65	11,83	0,79	= =
Hafer mit Spelzen	44,33	1,36	0,58	23,02	16,38	2,24	3,73	7,06	0,67	W.
Mais . . .	1,88	1,30	1,42	45,00	27,93	1,83	2,28	14,98	1,26	=
Hirse	52,97	0,24	0,49	21,92	11,93	1,30	0,63	9,63	1,08	=
4. Stroh.										
Rapsstroh . .	6,34	7,59	8,37	5,96	27,28	9,34	28,37	6,01	1,84	W.
Leinstroh . .	5,51	6,56	4,09	13,59	31,06	8,14	22,23	6,58	2,40	=
Hanfstroh . .	10,41	2,17	1,89	7,01	13,73	2,07	61,11	73,5	1,16	=
Erbsenstroh . .	6,83	6,26	5,64	8,05	22,90	4,07	36,82	8,04	1,72	=
Ackerbohnenstroh	7,37	3,55	5,84	7,39	42,16	2,45	22,40	7,58	1,26	=
Gartenbohnenstroh . . .	4,83	4,18	7,70	9,53	31,90	7,83	27,45	6,27	1,13	=
Winterweizenstroh	67,50	2,45	1,68	4,81	13,65	1,38	5,76	2,48	0,61	
Winterroggenstroh . . .	56,38	2,71	2,51	5,14	19,24	2,15	8,58	2,72	1,04	= =
Gerstenstroh .	52,02	3,71	2,26	4,48	22,85	4,13	7,77	2,60	0,69	=
Haferstroh . .	48,57	3,09	6,13	4,69	22,12	2,89	8,86	4,04	1,45	=
Maisstroh . .	27,88	3,00	1,74	12,66	22,96	14,63	9,63	6,17	1,56	=
5. Unterirdische Pflanzentheile (Wurzeln ꝛc.).										
Kartoffeln . .	2,13	6,49	3,11	17,33	60,37	2,62	2,57	4,69	1,18	W.
Spargel, cultiv.	3,74	4,49	7,75	12,36	50,02	Spur	21,33	—	0,31	Herapath
= wild .	1,01	9,22	14,01	12,81	18,77	10,56	28,08	1,48	1,07	=
Zwiebeln . .	0,28	5,90	2,02	19,67	43,00	1,35	23,76	4,02	Spur	=
Futterrübe . .	2,38	3,17	8,40	8,45	54,02	15,90	4,12	4,54	0,82	W.
Zuckerrübe . .	1,80	3,81	5,18	10,99	55,11	10,00	5,36	7,53	0,93	=
weiße Rübe . .	1,87	11,19	5,07	12,71	45,40	9,84	10,60	3,69	0,81	=
Radieschen . .	0,35	4,84	8,54	11,92	24,74	19,94	17,61	1,73	0,07	Herapath
Möhre . . .	2,47	6,72	5,19	12,46	35,21	22,07	11,42	4,73	1,03	W.
Pastinak . . .	Spur	5,75	2,75	18,27	52,67	1,84	16,81	Spur	1,91	Herapath
Sellerie . . .	1,85	1,09	21,88	14,39	33,14	14,59	13,05	Spur	Spur	=
Krappwurzel .	5,31	2,63	6,79	9,47	29,73	13,09	23,80	8,28	1,85	W.
Topinambur .	10,03	4,91	3,87	14,00	47,74	10,16	3,28	2,93	3,74	=
Wurzel vom Huflattig . . .	8,63	2,02	1,30	10,78	53,65	5,87	9,98	5,43	1,34	Fr. Schulze

Name der Pflanze	Bestandtheile der Asche in 100 Theilen derselben, nach Abzug der Kohlensäure und der unwesentlichen Beimengungen									Name des Analytikers
	Kieselsäure	Schwefelsäure	Chlor oder Chlornatrium	Phosphorsäure	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Eisenoxyd	
6. Krautartige Pflanzen (ganzer oberirdischer Theil derselben), desgleichen kryptogamische Gewächse.										
Winterweizen in der Blüthe .	49,85	1,87	2,67	7,64	27,74	1,31	3,87	2,66	0,60	W.
Wiesenheu (verschiedene Wiesen-Pflanzen) .	27,01	4,56	7,22	8,01	25,54	4,43	16,72	6,31	1,25	„
Italienisch. Raygras . . .	59,18	2,82	2,27 (Chlornatr.)	6,34	12,45	3,98	9,95	2,23	0,78	Way und Ogston
Englisches Raygras . . .	31,76	4,01	10,45	10,70	34,84	3,47	7,40	2,16	1,25	W.
Krötensimse . .	35,13	2,40	3,37	4,59	31,65	4,59	8,12	5,64	2,10	Fr. Schulze
Rothklee in der Blüthe . .	2,37	3,01	3,89	9,87	32,15	2,03	35,22	10,89	1,06	W.
Esparsette in der Blüthe . .	7,98	3,04	3,83	9,94	28,47	3,28	36,61	6,49	1,15	„
Hopfenranken .	6,07	3,44	16,11 (Chlorkalium u. Chlornatr.)	6,92	24,35	—	38,73	4,10	2,28	Nesbit
Schnittsalat . .	11,86	3,85	9,05	9,39	22,37	24,54	10,43	22,37	2,82	Griepenkerl
Weißkohl . .	0,40	8,30	4,43	16,63	53,22	—	16,64	3,74	0,64	Stammer
Kohlknospen (Rosenkohl . .	6,58	—	4,09	23,91	21,59	—	25,88	15,09	2,86	Schlienkamp
Blumenkohl . .	1,58	14,16	4,77	22,14	26,65	6,65	23,23	Spur	0,72	Herapath
Haidekraut . .	29,66	4,09	2,41	6,74	12,89	6,22	21,49	9,53	4,08	W.
Schöllkraut . .	1,64	2,63	1,88	18,63	38,74	2,09	27,36	5,92	1,11	Rüling
Mistel . . .	1,88	1,63	0,69	20,19	40,71	0,57	22,36	11,06	1,01	Fresenius u. Will
Kornblume . .	3,95	3,23	6,76	9,31	43,83	7,49	18,56	5,46	1,40	Rüling
Kamille . . .	2,01	6,04	13,59	7,67	40,03	—	23,22	5,99	1,45	„
Kalmus . . .	2,57	5,42	9,16	14,68	43,42	1,18	12,27	8,25	2,71 + Manganoxyd	„
Zuckerrohr . .	45,78	6,64	2,70	3,75	27,32	1,03	9,13	3,65	—	Stenhouse
„ . .	51,93	3,30	2,40	13,28	10,04	2,85	10,59	5,61	—	„
„ . .	47,79	5,25	8,75	2,85	17,29	1,16	11,40	5,51	—	„
Torfmoos . .	61,76	2,83	Spur	Spur	3,78	4,81	9,77	Spur	17,05 + Manganoxyd	Wiegmann

Name der Pflanze	Bestandtheile der Asche in 100 Theilen derselben, nach Abzug der Kohlensäure und der unwesentlichen Beimengungen									Name des Analytikers
	Kieselsäure	Schwefelsäure	Chlor oder Chlornatrium	Phosphorsäure	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Eisenoxyd	
Blasentang (Fucus vesiculosus) . . .	11,00	26,22	2,10	4,43	8,98	9,63	26,73	10,91	—	Forchhammer
Blasentang (Fucus vesiculosus) . . .	—	13,46	15,03	4,49	17,25	34,12	8,46	7,19	—	=
Sargassum vulgare . . .	—	14,65	17,47	1,51	20,40	23,72	18,23	4,02	—	=
Laminaria latifolia . . .	0,69	12,63	20,99	5,89	23,35	14,46	15,19	6,80	—	=
Oberhefe . .	—	—	—	53,84	39,5	—	1,01	6,05	—	Mitscherlich
Unterhefe . .	—	—	—	59,38	28,3	—	4,27	8,15	—	=
Weißbierhefe .	—	0,08	0,09	54,74	35,28	0,42	4,47	4,15	0,61	Bull
Mutterkorn (Secale cornutum) . . .	10,65	0,02	2,36	13,44	45,38	16,79	1,68	5,34	2,34	Engelmann

§. 19. Die vorstehenden Zahlenreihen geben uns ein Bild von der durchschnittlichen Zusammensetzung der Aschen der wichtigsten Culturpflanzen, und wenn auch die von verschiedenen Chemikern für dieselbe Pflanze gefundenen Zahlen oft große Abweichungen zeigen, so sind diese Abweichungen doch nicht der Art, daß nicht die von Liebig eingeführte Trennung der Culturpflanzen in mehrere Gruppen noch immer beibehalten werden könnte. Derselbe unterscheidet: Kalipflanzen, deren Aschen mehr als die Hälfte ihres Gewichtes an löslichen Alkalisalzen enthalten, Kalkpflanzen, in denen die Calciumsalze, und Kieselpflanzen, in denen die Kieselsäure vorwaltet. Zu den Kalipflanzen gehören danach die Rübenarten, Kartoffeln, Topinambur und der Mais; zu den Kalkpflanzen der Tabak, die Erbsen, Bohnen und der Klee; zu den Kieselpflanzen der Weizen, Hafer, Roggen und die Gerste. Wenn auch der Werth dieser Eintheilung sowie der Werth der Aschenanalysen überhaupt nur ein relativer ist, so werden uns doch, sofern es sich um Bodenerschöpfung und um Ersatz der dem Boden durch die Gewächse entzogenen unorganischen Stoffe handelt, die Aschenanalysen bei der Düngerlehre einen nicht unwesentlichen Anhalt bei der Beantwortung praktischer Fragen geben. Sehen wir aber von diesen Rücksichten vorläufig ganz ab, so erübrigt es nur noch, an der Hand vorstehender Tabellen die einzelnen Aschenbestandtheile in Bezug auf die Reichlichkeit ihres Auftretens in verschiedenen Pflanzen und Pflanzentheilen vergleichend ins Auge zu fassen.

§. 20. Die Kieselsäure schwankt von den kleinsten, durch die Analyse kaum nachweisbaren Mengen bis gegen $^3/_4$ vom Gewichte der ganzen Asche. Nirgends jedoch fehlt sie ganz, und wenn in den mitgetheilten Analysen keine Zahl angegeben ist, so hat man sie bei der Untersuchung ganz vernachlässigt oder zugleich mit dem Staube und andern unwesentlichen Bestandtheilen der Asche in Abzug gebracht. Geschah das letztere nicht, so weist die Analyse häufig viel größere Mengen von Kieselsäure auf, als für die betreffende Pflanzensubstanz wirklich vorausgesetzt werden kann. Erst seitdem G. Rose und andere Chemiker darauf aufmerksam machten, hat man es für nöthig erkannt, das der Einäscherung zu unterwerfende Material nicht nur abzustäuben, sondern förmlich abzuwaschen. Der auf der Oberfläche der meisten Pflanzentheile aufliegende Staub haftet gewöhnlich so fest, daß die kräftigsten mechanischen Hülfsmittel nöthig sind, ihn abzulösen. Da er größtentheils aus Kieselsäure besteht, so bringt die Vernachlässigung jener Vorsicht leicht eine Menge Kieselsäure in die Analyse, welche die in der Pflanze vorhandene Menge weit übertrifft. Wir müssen uns daher vorläufig damit begnügen, die kieselreichen Pflanzen und Pflanzentheile im Allgemeinen von denen zu unterscheiden, welche diese Bezeichnung nicht verdienen. Notorisch arm an Kieselsäure sind die Samen, getrennt von den Perikarpien und andern Bedeckungen. Wurden sie gemeinschaftlich mit den letzteren eingeäschert, z. B. Gerste oder Hafer mit den Spelzen, so ist diesen der Kieselsäuregehalt der Asche beizumessen, während er bei den nackten Samen selten mehr als 1 Proc. vom Gewichte der Asche beträgt. 1 bis 5 Proc., selten darüber, pflegt die Asche des Holzes, der Rinde, der Blätter bei den meisten Gewächsen zu enthalten. Bei einer und derselben Pflanze schwanken diese Zahlen von den geringsten Mengen bis zu mehr als 5 Proc. nach Maßgabe der Bodenbeschaffenheit, so daß wir uns zu der Annahme veranlaßt fühlen können, daß überhaupt bei allen nicht kieselreichen Pflanzen die Kieselsäure ein durchaus zufälliger Bestandtheil sei, dort abgelagert, wo die Verdunstung, z. B. in den Blättern, oder andere nicht eigentlich organische Bedingungen, eine Anhäufung der in löslicher Form aus dem Boden aufgenommenen unorganischen Stoffe veranlaßten. Für die kieselsäurereichen Pflanzen, zu denen hauptsächlich die Gräser gehören, scheint die Kieselsäure nothwendig zu sein, wenn ihr Einfluß auch nicht so groß ist, wie man früher annahm, wonach ihr Fehlen das Lagern des Getreides veranlassen sollte, was durch neuere Versuche widerlegt ist. Wenn wir bei der Einäscherung der Gräser so verfahren, daß wir die Verglasung der Kieselsäure mit den zugleich vorhandenen Basen verhindern, so erhalten wir sie in der Form, wie sie in der Pflanze abgelagert war, nämlich an die organischen Structurverhältnisse der obersten Epidermisschicht, der Cuticula nebst den Haaren, Zähnen und andern Cuticulargebilden, sich genau anschließend. In allen von der Oberhaut bedeckten Organen der Gräser ist nicht mehr Kieselsäure enthalten, wie bei andern Gewächsen. Dagegen begegnen uns bei andern Pflanzenfamilien Kieselsäureablagerungen auch unter der Oberhaut, z. B. bei vielen Cyperaceen in dem Marke des

Stengels. Auf der Oberhaut der Equisetaceen finden wir außer den Kieselzellen, welche der Cuticularstructur entsprechen, in regelmäßigen Reihen angeordnete Ablagerungen von hervorragenden Körnern, welche die Anwendbarkeit des Schachtelhalmes zum Poliren bedingen. Die Farnkräuter verhalten sich in Bezug auf die Kieselsäureablagerung ähnlich den Gräsern. In den Knoten des Bambusrohrs befinden sich reichliche Mengen pulverförmiger Kieselsäure (Tabaschir); auf der Oberfläche derselben Pflanze bildet sie eine so dichte Schicht (die Cuticularzellen ganz umkleidend), daß man mit dem Feuerstahl Funken daran schlagen kann. Endlich verdient Erwähnung das eigenthümliche Vorkommen nadelförmiger netzartig gruppirter Kieselmassen in der Spongia lacustris. Das Verfahren bei der Einäscherung, um die Kieselsäure in ihrer an die organische Structur der Zellen sich anschließenden Form zu erhalten, besteht einfach darin, daß man den einzuäschernden Pflanzentheil mit Salpetersäure befeuchtet, darauf verkohlt, die Kohle mit Salzsäure auskocht, und nachdem sie mit Wasser ausgewaschen ist, die Einäscherung durch Hitze und Luftzutritt vollendet. Aus der Beibehaltung der zartesten Formverhältnisse bei dieser Procedur geht zugleich hervor, daß die Kieselsäure nicht in gebundener Form, sondern frei in den Pflanzen vorkommt. Die Kieselzellen behalten ihre Form nebst der Glätte der Oberfläche selbst beim Zusammenschmelzen mit saurem schwefelsaurem Kalium (vgl. übrigens Bd. I. pag. 188).

Die Schwefelsäure gehört, wie schon früher bemerkt wurde, zu den ganz besonders wandelbaren Mineralsubstanzen der Gewächse, sofern sie bei der Einäscherung leicht verflüchtigt oder reducirt wird, so daß sie dann mit den Metallen, an welche sie gebunden war, Schwefelmetalle bildet. Umgekehrt entsteht sie auch bei der Verbrennung schwefelhaltiger organischer Verbindungen. Es sind dies die Ursachen, warum die Analysen in diesem Punkte so wenig Zuverlässigkeit bieten, und eine Anordnung der Gewächse nach Maßgabe ihres Schwefelsäuregehaltes nur wenig Werth haben würde. Es ist daher kaum angemessen, auf die Tabellen zu verweisen, außer in sofern bei einzelnen Pflanzen die in ihrer Aschenanalyse hervortretende Menge von Schwefelsäure für mehr als nur zufällig vorhanden angesehen werden muß, so z. B. bei den Blatt- und Stengelorganen der zur Familie der Cruciferen gehörigen Gewächse (Raps, Kohl ꝛc.), und besonders bei den Fucusarten und verwandten Meerespflanzen, von welchen Forchhammer nachgewiesen hat, daß sie sich durch einen ganz ungewöhnlichen Gehalt an schwefelsauren Salzen auszeichnen, indem die Menge der Schwefelsäure bei keiner Fucusart geringer ist als 1,28 Proc. vom Gewichte der ganzen getrockneten Pflanze, und sogar bis zu 8,5 Proc. steigt.

Das Chlor wird gewöhnlich als an Natrium oder nächstdem an Kalium gebunden angenommen, ob mit Recht, d. h. ob auch noch andere Chlorverbindungen in den Pflanzen vorkommen, ist schwer nachzuweisen. Die früheren Analysen ergaben wegen der bei der Einäscherung angewandten große Hitze und der dadurch bewirkten Verflüchtigung von Chlor meist nur einen sehr geringen, und oft gar keinen, Gehalt an Chlor. Die größere Sorgfalt aber, mit welcher man jetzt der Verflüchtigung

von Chlorverbindungen entgegenzuwirken bestrebt ist, hat uns mit der Gegenwart größerer Mengen Chlor in den meisten Gewächsen bekannt gemacht, und läßt uns dasselbe als einen nicht nur zufälligen Bestandtheil von der unorganischen Substanz der Pflanzen erkennen. Für einzelne Pflanzen, z. B. Buchweizen, ist das Chlor als unentbehrlich nachgewiesen; ferner ist an die schon erwähnte von Nobbe nachgewiesene Thatsache zu erinnern, daß für Kalium die Chlorverbindung die für die Pflanzenernährung vortheilhafteste ist.

Die Phosphorsäure ist für den organischen Bildungsproceß in der lebenden Pflanze einer der wichtigsten unorganischen Bestandtheile. Daher findet sie sich allenthalben, und besonders in solchen Organen, welche als Herd oder Ausgangspunkt intensiver Ernährungs- oder lebhafter Wachsthumsvorgänge dienen. Besonders fällt uns die Menge der Phosphorsäure in den Samen auf, bei denen sie nicht selten über 50 Proc. vom Gewichte der Asche ausmacht. Nächst den Samen sind die Wurzelknollen, Rhizome und ähnliche Organe, desgleichen junge noch in voller Entwickelung begriffene Pflanzentheile, durch Gehalt an Phosphorsäure ausgezeichnet. Die schon früher nachgewiesene Relation zwischen den Eiweißstoffen und der Phosphorsäure ist durch die neuen Untersuchungen von Ritthausen bestätigt, wonach die Phosphorsäure einen integrirenden Bestandtheil der Eiweißstoffe ausmacht; daher steigt mit dem Eiweißgehalte einer Pflanze auch ihr Phosphorsäuregehalt.

Das Kali ist ein für die Pflanzenaschen so bezeichnender Stoff, daß man es früher geradezu „vegetabilisches Alkali" nannte. Die Beschaffenheit der Pottasche ist der evidenteste Beweis von dem Prävaliren des Kali's unter den in Wasser löslichen Bestandtheilen der Pflanzenasche. Die trockne Pottasche enthält nämlich wenigstens $^2/_3$, selten unter $^3/_4$ ihres Gewichtes kohlensaures Kalium. Das Verhältniß des Pottascheertrages, also annähernd des Kaligehaltes, der ganzen Pflanze geht aus der schon im ersten Bande pag. 366 u. f. gegebenen Uebersicht hervor. Es ergiebt sich daraus, daß einzelne krautartige Pflanzen mehr als 160mal so viel Kali enthalten, als gewisse Hölzer: denn unter den letzteren sind einige theils überhaupt relativ arm an unorganischen Substanzen, theils insbesondere durch geringe Mengen Kali ausgezeichnet. Dieser Unterschied wird schon im gewöhnlichen Leben dadurch gewürdigt, daß man den Werth verschiedener Aschen, welche eine gleiche Menge Brennmaterial liefert, für den Zweck der Laugebereitung sehr ungleich veranschlagt, und demgemäß z. B. dem Buchenholze vor dem Kiefernholze bei weitem den Vorzug giebt. Der Gehalt einzelner Pflanzen an unorganischen Substanzen, und unter ihnen besonders an Kali, ist so hervortretend, daß sie darnach schon längst die Bezeichnung „Kalipflanzen" führen. Es sind dieselben, welche man auch wegen ihres Vorkommens auf Schutthaufen und unter andern ähnlichen Bodenverhältnissen „Schuttpflanzen" nennt. Zu ihnen gehören u. a. der Wermuth (Artemisia Absinthium), der Erdrauch (Fumaria officinalis), der gefleckte Schierling (Conium maculatum), der Boretsch (Borago officinalis), die Gartenmelde (Atriplex hortensis). Es sind zwar außer dem Kali noch andere Bodenbestandtheile, welche von jenen Gewächsen reichlicher be-

ansprucht werden, aber wir haben alle Ursache anzunehmen, daß alles Kali, welches wir in ihrer Asche finden, einen bestimmten nothwendigen Antheil an ihren Lebensverrichtungen hatte, also nicht nur zufällig mit den Stickstoffverbindungen und den übrigen löslichen Substanzen des Bodens aufgenommen war. Mit diesem ihrem großen Bedürfnisse nach Kali steht der Umstand in Verbindung, daß sie an kaliarmen Standorten schlecht gedeihen, und den Boden, aus welchem sie ihre Nahrung ziehen, an Kali leicht erschöpfen. Am deutlichsten tritt die Bedeutung des Kali's für die meisten Gewächse durch seinen Gegensatz zum Natron hervor:

Das Natron nämlich findet sich überall in untergeordneter Menge im Vergleich zum Kali, häufig sogar da, wo die Nahrungsquelle der Gewächse diesen eine relativ weit bedeutendere Menge von Natrium- als von Kaliumverbindungen darbietet. Gewöhnlich ist die Menge des Natriums nicht bedeutender, als um von dem vorhandenen Chlor vollständig in Anspruch genommen werden zu können. Daß aber Natrium auch in Verbindung mit Pflanzensäuren vorkommt, ist keinem Zweifel unterworfen. Es geht dies schon aus dem Gehalte der meisten Pottaschen an kohlensaurem Natrium hervor. Außerdem haben wir uns der aus der Asche von Seepflanzen dargestellten Sodaarten zu erinnern, in welchen zwar das kohlensaure Natrium nicht in ähnlichem Verhältnisse, wie das kohlensaure Kalium in der Pottasche, überwiegt, es macht aber doch immer einen bemerkenswerthen Bestandtheil jener Sodaarten aus. Die aus der Salsola Soda dargestellte Barilla-Soda enthält 25—30, die aus Salsola- und Fucusarten dargestellte Kelp- und Varec-Soda 2—8 Proc. kohlensaures Natrium. Interessant ist es, den geringen Kalimengen des Meerwassers gegenüber den relativen Gehalt verschiedener Meerespflanzen an Kalium- und Natriumverbindungen vergleichend zusammenzustellen.

Name der Pflanze	Aschenprocente	in 100 Theilen der Asche: Kali	Natron	Chlorkalium	Chlornatrium	Standort der Pflanze	Analytiker
Fucus digitatus . .	20,40	20,66	7,65	3,34	26,18	—	Gödechens
„ vesiculosus .	16,39	13,01	9,54	0,32	21,45	—	„
„ nodosus . .	16,19	9,13	14,33	0,49	18,28	—	„
„ serratus . .	15,63	3,98	18,67	1,18	16,56	—	„
Laminaria latifolia .	13,62	—	—	31,12	16,44	Hoffmannsgave	Forchhammer
„ digitata .	20,72	20,46	0,63	—	38,01	Helgoland	„
Eklonia buccinalis .	14,27	18,70	6,58	—	15,14	Cap. d. gut. Hoffn.	„
Durvilaea utilis . .	48,19	13,52	7,14	—	37,38	Chile	„
Fucus vesiculosus .	10,84	9,04	7,38	—	3,50	Taarbeck (Dänem.)	„
„ „ .	16,22	16,27	16,27	—	23,49	Grönland	„
Sargassum vulgare .	22,58	22,14	4,52	—	31,40	Campeche-Bai	„
Furcellaria fastigiata	18,92	20,24	23,74	—	—	Kattegat	„
Chondrus plicatus .	11,23	6,77	8,10	—	17,63	Hoffmannsgave	„
Iridaea edulis . . .	9,86	12,17	7,90	—	0,81	Kattegat	„
Polysiphonia elongata	17,10	20,06	3,05	—	12,98	Hoffmannsgave	„
Delesseria sanguinea	13,17	13,13	20,42	—	—	Kattegat	„

Wenn nun auch der Gehalt der Asche an Natron von Landpflanzen in den meisten Fällen nur ein geringer ist, so ist bei der außerordentlich großen Verbreitung des Chlornatriums nicht anzunehmen, daß es in der Asche irgend einer Pflanze ganz fehlen sollte. Ob es für die Ernährung der Pflanzen nothwendig ist, ist bis jetzt noch nicht mit Sicherheit zu behaupten. Aus den günstigen Erfolgen, die man häufig durch Kochsalzdüngung erzielt hat, läßt sich sein Einfluß, besonders auf die Samenbildung, nicht verkennen.

Das Calcium ist ebenso wie das Kalium in den Pflanzenaschen theils an Kohlensäure, theils an Phosphorsäure, theils an Schwefelsäure gebunden. Ueberall, wo seine Menge besonders hervortritt, ist es als kohlensaures Salz enthalten. Dieses findet sich in den lebenden Pflanzen bei weitem weniger häufig, als die Verbindungen von Calcium mit organischen Säuren. Aus den pflanzensauren Calciumsalzen entsteht also hauptsächlich das kohlensaure Calcium, welches in den Aschen vorkommt. Vergleichen wir in Bezug auf den Kalkgehalt die verschiedenen Pflanzenorgane, so begegnet er uns am reichlichsten in den Blättern, Rinden, im Holze. Von den Blättern sind jedoch diejenigen der eigentlichen Kalipflanzen ausgenommen. Auffallend tritt er gegen das Kali zurück in den Samen und in den meisten unterirdischen Pflanzentheilen, besonders in den Kartoffeln, Topinamburs und einigen Rüben. Der Unterschied in dem Bedürfnisse verschiedener Gewächse an Kalk tritt am deutlichsten in den Aschenanalysen des ganzen oberirdischen Theiles krautartiger Pflanzen hervor. Dabei ist aber zu beachten, daß dies Bedürfniß nach Kalk nicht verwechselt werden darf mit den Anforderungen unserer Culturgewächse an die Gegenwart von kohlensaurem Calcium im Boden, sofern es hier nämlich hauptsächlich die Bedeutung hat, das Auftreten freier Säure im Boden zu beseitigen. Die Pflanzen aus der Familie der Leguminosen (Klee, Erbsen, Bohnen ꝛc.) bedürfen weit mehr Kalk als die Gräser. Die letzteren sind sogar zu den kalkärmeren Pflanzen zu zählen. Deshalb gedeihen aber die Getreidearten doch nicht auf einem Boden, welcher vermöge des gänzlichen Mangels an kohlensaurem Calcium an Säure leidet.

Das Magnesium scheint hauptsächlich an Phosphorsäure gebunden zu sein. Unzweifelhaft hat es in viel geringerem Grade wie das Kalium und Calcium für den Pflanzenorganismus die Bedeutung, mit den organischen Säuren Salze zu bilden, welche die organische Stoffbildung vermitteln. Daß es aber für die Ernährung der Pflanzen nothwendig ist, ist durch die Wasserculturen erwiesen.

Die Bedeutung des Eisens für die Pflanze wurde bereits erwähnt. Da es nicht fehlen darf, wenn eine Pflanze normal ernährt werden soll, so ergiebt sich schon hieraus, daß es in den Pflanzenaschen nie fehlen wird, wenn seine Menge meistens auch nur eine sehr kleine ist. Was die relative Menge des Eisenoxyds betrifft, so finden wir am meisten in den Blättern und einigen Rinden, nächstdem im Holzkörper der Bäume, am meisten in den Blüthen- und Fruchtorganen. Unter allen Pflanzen, welche de Saussure untersuchte, war das Rhododendron

ferrugineum und die Heidelbeerpflanze (Vaccinium Myrtillus) durch den bedeutendsten Gehalt ausgezeichnet, indem die Asche der ersteren zwischen 5 und 11 Proc., die der andern Pflanze zwischen 3 und 9,5 Proc. Eisenoxyd enthielt. Die Stachelbeeren enthalten 4,56, die Erdbeeren 5,89, Theeblätter 9,29 und Moos 11,83 Proc. Eisenoxyd. Die Asche unserer Culturgewächse dagegen enthält selten soviel Eisenoxyd, daß sich die Gegenwart desselben schon durch die Farbe zu erkennen gäbe. Die meisten Aschen sind, wenn sich keine Kohle dazwischen befindet, fast schneeweiß. In der Regel beträgt der Eisenoxydgehalt dieser Aschen zwischen 0,5 und 2 Proc. Die dem Eisenoxyd nahe stehende Thonerde ist bisher nur in Lycopodium complanatum constant nachgewiesen. — An das Eisenoxyd schließt sich endlich noch das Manganoxyd an. Es ist höchst bemerkenswerth, wie häufig bei ganz gleichen Bodenverhältnissen von zwei Gewächsen das eine kaum Spuren von Mangan enthält, das andere dagegen sehr beträchtliche Mengen, zuweilen weit mehr als Eisenoxyd. So fand Schulze in 100 Theilen Asche von Birkensaft (im Frühling aus einer Birke abgezapft) 8,5 Manganoxyd, dagegen nur 0,5 Eisenoxyd. Die Asche von dem Safte eines in der Nähe der Birke stehenden Zuckerahorns dagegen enthielt neben 0,85 Proc. Eisenoxyd nur Spuren von Manganoxyd. Die Ansicht, daß das Mangan das Eisen vertreten könne, ist durch Risse widerlegt.

Wir haben bisher einen Bestandtheil der Pflanzenaschen, die Kohlensäure, noch nicht in nähere Betrachtung gezogen. Sie ist zu den mineralischen Bestandtheilen der Pflanzen in sofern nicht zu rechnen, als sie sich erst bei der Verbrennung aus dem Kohlenstoff der organischen Stoffe bildet. Die Gegenwart kohlensaurer Salze verträgt sich auch nicht mit der so häufig sauren Beschaffenheit der Pflanzensäfte; daher finden wir auch nur bei gewissen Pflanzenfamilien kohlensaures Calcium in den Zellen abgelagert. Letzteres incrustirt aber zuweilen die ganze Pflanze, wie wir dies besonders bei einigen Arten der Gattung Chara sehen, die an Orten, wo sie in großer Menge vorkommen, mit Vortheil statt des Mergels benutzt werden.

§. 21. Die bisher mitgetheilten Aschenanalysen zielten hauptsächlich darauf ab, den Unterschied verschiedener Gewächse in ihren feuerbeständigen mineralischen Bestandtheilen im Allgemeinen darzulegen. Damit ist aber erst die erste der in §. 16 gestellten Fragen beantwortet. Die Beantwortung der zweiten Frage: Wie verhält sich eine Pflanze in ihren verschiedenen Lebensperioden in Bezug auf die relative Menge der Aschenbestandtheile? finden wir ebenfalls in verschiedenen Analysenresultaten. Als Beispiel mögen die von Arendt angestellten Untersuchungen der Haferpflanze dienen (Heiden, Düngerlehre I., pag. 350). Die Pflanzen wurden in 5 verschiedenen Perioden untersucht und zwar am 10. Juni (1. Per.), am 30. Juni (2. Per.), am 10. Juli (3. Per.), am 21. Juli (4. Per.) und am 31. Juli (5. Per., völlige Reife). Diese Untersuchungen sind um so werthvoller, als die einzelnen Theile, untere, mittlere und obere Stengel, untere und obere Blätter und die Aehrchen für sich untersucht wurden.

	Untere Stengel: Periode I.	II.	III.	IV.	V.	Mittlere Stengel: Periode II.	III.	IV.	V.	Obere Stengel: Periode II.	III.	IV.	V.
Kieselsäure	5,89	6,72	6,42	4,66	4,10	6,43	6,30	8,00	9,31	6,04	9,16	18,12	20,43
Schwefelsäure	4,03	2,15	0	0	0	0,90	1,11	1,20	1,30	Spur	1,03	1,06	1,18
Phosphorsäure	13,31	6,09	4,48	3,04	2,78	7,47	10,23	3,68	1,43	4,21	14,14	2,54	2,78
Eisenoxyd	0,61	0,59	0,14	1,28	1,05	0,30	0,19	0,12	0,02	0,25	0,28	0,13	0,20
Kalk	4,72	6,05	4,19	3,56	3,64	7,91	4,87	5,30	5,31	7,24	6,27	7,27	8,67
Magnesia	4,69	3,86	2,14	2,34	2,18	4,69	4,41	4,14	3,60	5,87	3,87	5,26	3,92
Chlor	11,63	10,28	8,22	7,34	8,61	9,79	8,83	10,72	11,74	3,04	5,79	7,95	7,49
Natron	11,15	4,16	2,40	1,37	0,41	2,92	2,34	0,96	1,58	2,04	2,19	0,95	1,09
Kali	46,59	57,55	58,67	78,03	81,20	61,79	63,71	68,30	68,38	61,95	57,59	58,49	55,95

	Untere Blätter: Periode I.	II.	III.	IV.	V.	Obere Blätter: Periode I.	II.	III.	IV.	V.	Aehrchen: Periode II.	III.	IV.	V.
Kieselsäure	28,89	30,20	30,39	33,80	34,02	11,35	18,72	29,24	39,38	41,86	28,34	36;37	27,49	26,05
Schwefelsäure	2,22	7,04	4,41	2,85	3,26	3,35	5,00	5,84	6,84	7,53	2,90	Spur	1,51	4,96
Phosphorsäure	5,41	3,34	3,06	2,40	1,75	12,75	7,70	4,79	2,06	1,53	15,10	20,85	33,50	36,50
Eisenoxyd	0,53	0,92	1,38	2,09	2,75	0,53	0,54	0,66	0,73	0,59	0,46	0,14	Spur	Spur
Kalk	15,28	12,83	16,69	17,20	16,73	9,87	16,02	16,75	16,25	17,19	8,96	8,76	8,69	7,35
Magnesia	2,91	2,27	1,88	2,59	3,84	5,82	3,18	2,88	3,41	3,99	5,72	6,01	7,25	8,96
Chlor	7,07	5,06	4,98	3,13	2,49	7,07	5,06	4,98	3,13	2,49	4,82	3,79	5,00	3,84
Natron	2,24	0,99	0,61	1,19	0,94	0,24	2,27	1,28	0,98	0,42	1,26	1,59	0,60	0,15
Kali	43,88	42,23	38,61	36,37	36,91	50,42	41,22	34,66	27,99	24,81	33,68	22,56	17,14	13,03

Wir ersehen aus diesen Zahlen leicht, daß die einzelnen Organe der Pflanzen in Bezug auf die relative Menge ihrer Aschenbestandtheile mehr oder weniger großen Schwankungen unterworfen sind, die für die verschiedenen Stoffe auch wieder verschieden sind. Wir sehen, wie der Gehalt an Kieselsäure in den Blättern weit größer ist als im Halm und daß er in letzterem von unten nach oben und mit dem Alter zunimmt; im Aehrchen nimmt er bis zur Blüthezeit zu, nach derselben fällt er wieder. Die Schwefelsäure findet sich in den Blättern weit mehr als im Halme; im Aehrchen ist sie in Periode III (Blüthenzeit) fast verschwunden, steigt aber dann bis zur Reife wieder bis auf fast 5 Proc. Der Gehalt an Phosphorsäure ist sehr variabel; in den untern Stengeln fällt er von 13,31 in der ersten Periode bis auf 2,78 in der fünften, in den mittleren und oberen Stengeln steigt er bis zur dritten Periode, worauf er wieder fällt; in den Blättern nimmt er fortwährend ab, ist aber in den oberen größer als in den unteren, im Aehrchen zeigt sich eine Zunahme um mehr als das Doppelte. Die überhaupt nur geringe Menge des Eisenoxyds nimmt in den Blättern mit dem Alter zu, im Aehrchen verschwindet es zuletzt bis auf eine Spur. Der Gehalt an Kalk schwankt sehr, in den Blättern, in denen er größer ist als im Stengel, weniger; im Aehrchen nimmt er mit dem Alter ab. Ebenso schwankend ist der Magnesia-Gehalt, im Aehrchen findet eine Zunahme statt. Das Chlor vermindert sich in den untern Stengeln mit Ausnahme der letzten Periode; in den mittleren Stengeln vermehrt es sich mit Ausnahme der zweiten Periode; in den oberen Stengeln steigt es stetig; in den Blättern sinkt sein Gehalt wieder mit dem Alter; im Aehrchen schwankt er, so daß er in der zweiten und vierten sowie in der dritten und fünften Periode fast gleich ist. Der Gehalt an Natron ist in den untern Stengeln am größten, hier nimmt er mit dem Alter regelmäßig ab; in den übrigen Theilen ist der Natrongehalt schwankend. Der Gehalt an Kali ist in den Stengeln am größten, in den untern und mittleren steigt er im Alter bis auf 81,2 resp. 68,38, in den obern fällt er mit dem Alter ebenso wie in den Blättern und Aehrchen.

Auch über andere Culturpflanzen liegen ähnliche Untersuchungen vor, deren Resultate kurz zusammengestellt Folgendes ergeben. Bei den Leguminosen (Erbsen von Ritthausen untersucht) zeigt sich mit dem Alter eine steigende Zunahme an Kalk und Magnesia, eine Abnahme der Alkalien. Die übrigen Bestandtheile zeigen geringe Schwankungen, ebenso der Aschengehalt der Trockensubstanz, der in 3 Perioden sich verändert von 8,1 (1. Per.) bis 7,4 (2. Per.) und 7,7 (3. Per.). Wurzelgewächse (Turnips) wurden von Wunder untersucht; der Gehalt der Wurzeln an Kali und Phosphorsäure steigt mit dem Alter, der an Kalk und Magnesia vermindert sich; die übrigen Bestandtheile sind mehr oder weniger Schwankungen unterworfen. In Kartoffelknollen fand Heiden im Ganzen nur geringe Schwankungen, der Gehalt an Kalk, Kali, Natron und Kieselsäure nahm ab, der an Magnesia und Phosphorsäure zu.

Einen andern Beitrag zu unserer Kenntniß von dem Zusammenhang der Entwickelungsperiode einer Pflanze und ihrem Gehalte an mineralischen

Bestandtheilen, jedoch ohne Rücksicht auf die Zusammensetzung der letzteren, haben uns Schleiden und Schmidt geliefert, deren Untersuchung sich zu gleicher Zeit auch auf die Ermittelung der relativen Mengen der in den organischen Stoffen enthaltenen Elemente erstreckte. Sie verglichen in dieser Beziehung Wickenpflanzen (Vicia sativa), die erste Wachsthumsperiode am 15. Mai nach Entfaltung der ersten auf die Cotyledonen folgenden Blätter, die zweite Periode am 12. Juli im Beginn der Blüthe, die dritte Periode am 6. August, wo die meisten Schoten der Reife nahe waren, und die vierte Periode am 3. September, wo die Pflanzen ihre volle Reife erlangt hatten.

Elementare Zusammensetzung der Wicken in 100 Theilen.

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Asche
A. Stengel.					
1. Periode	44,930	6,125	31,700	9,110	8,135
2. „	43,905	5,700	33,485	4,490	12,420
3. „	45,400	6,110	34,020	2,930	11,540
4. „	45,010	5,830	34,670	2,360	12,130
B. Samen.					
3. Periode	46,210	6,340	36,710	6,530	4,210
4. „	45,750	6,610	38,280	5,920	3,440
C. Hülsen.					
3. Periode	46,570	5,900	35,740	2,360	9,430
4. „	45,960	5,730	35,550	1,980	10,780

Gewicht einer einzelnen Pflanze in Grammen.

A. die ganze Pflanze enthält:

in der	trockne Substanz	organische Substanz	unorganische Substanz
1. Periode .	0,0326	0,0303	0,0023 = 7,06 Procent
2. „ .	0,9220	0,8050	0,1170 = 12,79 „
3. „ .	1,5590	1,4130	0,1460 = 9,36 „
4. „ .	2,1820	2,0180	0,1640 = 7,51 „

B. Vom Gewicht der ganzen Pflanze fällt:

in der	auf	trockne Substanz	unorganische Substanz
1. Periode	Stengel	0,0125	0,00076 = 6,02 Procent
	Wurzeln	0,0072	0,00071 = 9,88 „
	Samenschalen . . .	0,0044	0,00041 = 9,22 „
	Cotyledonen	0,0085	0,00045 = 5,23 „
		0,0326	0,00233
3. Periode	Stengel und Wurzeln .	0,876	0,1013 = 10,58 Procent
	Samen	0,379	0,0159 = 4,21 „
	Hülsen	0,304	0,0286 = 9,43 „
		1,559	0,1458
4. Periode	Stengel und Wurzeln .	0,689	0,082 = 11,90 Procent
	Samen	1,076	0,037 = 3,44 „
	Hülsen	0,416	0,045 = 10,78 „
		2,181	0,164

1000 reife Samen enthalten in Grammen:

Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Asche
21,04	3,04	17,60	2,72	1,58

1000 Pflanzen enthalten in Grammen:

		Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Asche
1. Periode	Stengel und Wurzel .	8,85	1,22	6,24	1,80	1,47
	der Same	5,90	0,85	4,94	0,76	0,85
		14,75	2,07	11,18	2,56	2,32
4. Periode	Stengel und Wurzel .	310,11	40,17	238,87	16,26	83,57
	Samen	492,27	71,12	411,89	63,70	37,01
	Hülsen	191,19	23,84	147,89	8,24	44,84
		993,57	135,13	798,65	88,20	165,42

Die Verfasser geben für das statische Verhältniß der mineralischen Stoffe folgendes Resumé: Während in der ersten Periode die Menge der organischen Substanz sich von 1,29 auf 1 vermindert, vermehrt sich der Aschengehalt um 47 Proc. Der absolute Aschengehalt steigt von der ersten bis zur vierten Periode auf das 70fache; die bedeutendste Zunahme findet von der gekeimten Pflanze bis zum Anfang des Blühens

statt, fast um das 51fache, und in dieser Periode ist der relative Aschengehalt am größten (die Menge der unorganischen Substanz beträgt in dieser Periode 12,79 Proc. vom Gewichte der ganzen trocknen Pflanzensubstanz, in der vierten Periode nur 7,51). Von der dritten zur vierten Periode verhält sich der Aschengehalt wesentlich anders in der Pflanze, indem sich die größere Menge allmälig in die Samen und Hülsen zieht und den Stengel verhältnißmäßig aschenarm zurückläßt, wobei indessen nicht zu übersehen, daß in der vierten Periode schon ein Theil der untern Blätter der Pflanze abgefallen und abgestorben ist.

§. 22. **Der Unterschied in der Menge und Zusammensetzung der unorganischen Bestandtheile in den verschiedenen Theilen oder Organen einer und derselben Pflanze** leuchtet schon auf den ersten Blick aus den bisher mitgetheilten Analysen so deutlich hervor, daß es kaum eines besonderen Hinweises bedarf. Eine der ausführlichsten Arbeiten über diesen Gegenstand ist die von E. **Wolff** über die einzelnen Theile des Roßkastanienbaumes, deren Resultate in folgender Tabelle enthalten sind.

Bezeichnung des Pflanzentheils	Wasser in 100 Thln. der frischen Pflanzensubstanz	Aschenmenge von 100 Thln. der trocknen Pflanzensubstanz	100 Theile Asche enthalten: Kalk	Magnesia	Kali	Chlorkalium	Phosphorsäure	Kohlensäure	Kieselsäure	Schwefelsäure
junge Rinde neuer grüner Schößlinge	54,98	7,85	47,70	1,06	5,23	3,64	3,75	37,92	0,70	—
das junge vorjährige Holz	48,45	1,05	32,58	3,70	13,34	9,67	14,58	24,16	1,97	—
Blattstengel . . .	84,04	13,87	18,04	2,53	24,93	21,40	12,32	16,78	0,87	3,13
junge Blätter vom 18. Mai . . .	75,41	9,08	25,48	2,27	18,45	9,24	19,48	12,89	4,27	7,92
Blüthenstengel vom 17. Mai . . .	85,25	10,53	7,65	1,08	47,15	8,91	14,07	17,64	0,60	2,90
Kelch u. Fruchtknoten der Blüthen . .	83,16	6,65	9,54	4,57	45,59	3,88	12,94	22,17	1,31	—
die Staubfäden der Blüthen . . .	83,60	6,56	10,81	2,43	44,80	4,58	15,33	21,47	0,58	—
die Blumenblätter .	86,67	6,03	10,68	3,01	44,09	6,20	13,31	21,58	1,13	—
die jungen grünen Früchte v. 20. Juni	81,30	4,37	8,37	1,99	44,16	8,46	17,55	15,76	0,64	3,08
reife Kastanien von der grünen u. braunen Schale befreit	52,88	3,36	9,42	0,48	48,53	3,48	18,74	17,83	0,16	1,36
grüne Schale der Kastanienfrüchte . .	82,70	7,29	6,46	0,86	47,48	15,42	3,98	24,61	0,43	0,76
braune Schale der reifen Kastanienfrüchte	60,91	1,70	13,54	1,94	37,63	9,02	15,36	18,88	0,69	2,94

Unter den Schlußfolgerungen, welche der Verfasser aus diesen Untersuchungen zieht, möchten etwa folgende besonders hervorzuheben sein: An den Bäumen ist im Allgemeinen die Menge des kohlensauren Calciums in der Rinde und dem Holze besonders vorherrschend; sie wird in den jungen grünen Schößlingen geringer und verschwindet in den Früchten fast ganz, wogegen in den letzteren das kohlensaure Kalium eine weit größere Bedeutung gewinnt. — Die Phosphorsäure häuft sich in den Blüthenstengeln und besonders in den eigentlichen Kernen der Früchte in größter Menge an, während die Schwefelsäure und die Kieselsäure in den Blättern mehr hervortreten. — Stellt man für jede Asche die Menge der löslichen Bestandtheile den unlöslichen gegenüber, so zeigt sich unter beiden bei dem zwischen Holz und Rinde circulirenden Safte, desgleichen bei den Blättern ein Verhältniß wie 4 : 6, bei dem jungen neugebildeten Holze wie 3 : 7, bei den Blattstengeln wie 6 : 4, bei den Blüthenstengeln wie 2 : 9, bei den Kelchtheilen, Staubfäden und Blumenblättern wie 3 : 8, bei den unreifen jungen Früchten und den innern Kernen der reifen Früchte wie 2 : 7, bei der äußern grünen Schale wie 2 : 9. — Die Zusammensetzung der Asche der Rinde wird mit derjenigen der Holzasche völlig übereinstimmend, wenn man von den im Wasser unlöslichen Theilen der erstern 80 Proc. kohlensaures Calcium in Abzug bringt und die übrigen Mengen wiederum auf 100 berechnet. — Bei dem Uebergange des Pflanzensaftes aus dem jungen Holze in die neuen grünen Schößlinge theilen sich die Mineralkörper auf eine einfache Weise: die unlöslichen Theile der Holzasche nach Abzug von 30 Theilen kohlensauren Calciums auf 100 Theile berechnet, geben ganz genau die durch directe Analyse gefundene Zusammensetzung der betreffenden Theile in der Blattstengelasche. Die unlöslichen Theile der Asche der jungen Blätter sind von denjenigen der Blattstengelasche nur dadurch verschieden, daß von der letzteren 10 Proc. kohlensaures Calcium in Abzug zu bringen sind, um die Uebereinstimmung vollkommen zu machen. Die Kieselsäure zieht sich vorzugsweise nach den Blättern hin. Fügt man zu den auflöslichen Bestandtheilen der Holzasche 15 Proc. Chlorkalium und ebensoviel schwefelsaures Kalium hinzu, so erhält man die procentische Zusammensetzung der in Wasser auflöslichen Theile der Blattstengelasche, und zu den letztern wiederum 60 Proc. schwefelsaures Kalium hinzu addirt, die auflöslichen Bestandtheile der Blätterasche. — Die in Wasser unlöslichen Theile der Asche des Holzes und der Blüthenstengel werden übereinstimmend, wenn man aus der Asche des Holzes 50 Proc. kohlensaures Calcium in Abzug bringt und die übrig bleibenden 50 Proc. auf 100 Theile berechnet; die in Wasser auflöslichen werden ebenso durch Abzug der 15 Proc. Chlorkalium, welche bei der Blattstengelasche hinzugefügt werden mußten, sowie durch Hinzufügung von 25 Proc. phosphorsaurem Kalium und 15 Proc. schwefelsaurem Kalium mit den in der Holzasche gefundenen völlig in Uebereinstimmung gebracht. Die Blüthentheile zeigen im Ganzen nur geringe Abweichung von der Zusammensetzung der Blüthenstengel. Die Zusammensetzung der Asche der jungen grünen Früchte stimmt mit derjenigen der Blüthenstengel nahe

überein, nur daß die der Früchte etwas mehr phosphorsaures Kalium enthält. — Das mittlere Verhältniß in der Zusammensetzung der Asche des innern Kernes und der grünen Schale reifer Früchte stimmt mit der Blüthenstengelasche überein, wenn man zu den in Wasser unlöslichen Theilen der letztern 20 Proc. kohlensaures Calcium und zu den auflöslichen Stoffen 20 Proc. kohlensaures Kalium hinzufügt. Beide, sowohl das kohlensaure Calcium als das kohlensaure Kalium kommen einzig und allein der äußern grünen Schale zu Gute, während die ganze Menge des phosphorsauren Kaliums aus den Blüthenstengeln einzig und allein in die Kernsubstanz sich hineinzieht, und keine Spur davon in der äußern Schale der Früchte aufzufinden ist. — Vor allen andern Mineralstoffen hat das schwefelsaure Kalium das Bestreben, sich in den äußersten Theilen der Pflanze, namentlich in den Blättern, anzusammeln; und dies ist bereits im Frühjahr zur Zeit der Blüthe vollständig geschehen, indem zu dieser Zeit der Saft des Holzes und der Rinde keine Spur von Schwefelsäure enthält. — Aus der Vergleichung der Asche der einzelnen Theile des Kastanienbaumes und besonders der auf ganz verschiedenen Localitäten gewachsenen Früchte ergiebt sich, daß, wo irgend eine gegenseitige Vertretung der Basen bemerkt wird, diese nur den Kalk und die Magnesia und auch hier nur innerhalb sehr enger Grenzen betrifft, daß aber nirgends von irgend einer Vertretung dieser alkalischen Erden durch das Kali die Rede sein kann. Von den Alkalien ist das Kali in allen Theilen der Pflanze einzig und allein vorhanden und kaum eine Spur von Natron irgendwo nachzuweisen gewesen, obgleich der Natur der Localitäten nach eine bedeutende Menge von Chlornatrium und selbst wohl von kohlensaurem Natrium in dem Boden vorhanden sein mußte. — Die procentischen Aschenbestimmungen der einzelnen Theile des Roßkastanienbaumes beweisen, daß die Menge der mineralischen Bestandtheile in den obern grünen Schößlingen des Baumes gegen die im Holze enthaltenen bedeutend zunimmt. Setzt man zur Vergleichung der Aschenprocente die in dem Safte zwischen Holz und Rinde gefundenen 2,27 Proc. als Einheit, so erhält man für das Holz $^1/_2$, die Rinde $2^1/_2$, die Blattstengel 6, die Blätter 4, die Blüthenstengel 5, die Blüthentheile 3, die jungen grünen Früchte 2, die innern Kerne der reifen Früchte $1^1/_2$, die äußere Schale derselben $3^1/_4$.

Der relative Gehalt der verschiedenen Organe der Gramineen ergiebt sich zur Genüge aus der oben mitgetheilten Untersuchung von Arendt über die Haferpflanze. Ueber die Vertheilung der Aschenbestandtheile bei den Leguminosen giebt nachfolgende Untersuchung des Rothklees von Ulbricht Auskunft; besonders in die Augen fallend ist hier die Zunahme an Kali und Phosphorsäure von den Stengeln bis zu den Blüthen und Samen, sowie die Abnahme an Kalk und Magnesia in derselben Reihenfolge.

	Stengel	Blattstiele	Blätter	Blüthen	Samen
Kali	7,2	9,4	4,3	30,9	34,5
Natron	3,7	0	1,3	1,0	0,3
Kalk	40,9	50,0	70,4	28,7	6,2
Magnesia	33,1	20,6	12,2	10,6	13,5
Phosphorsäure . .	9,2	11,8	8,3	20,2	43,4
Schwefelsäure . . .	Spur	0	?	0,3	Spur
Chlor	2,3	3,3	0,4	3,0	1,3

§. 23. Der Einfluß des Bodens endlich auf die Menge und Beschaffenheit der unorganischen Bestandtheile in den Pflanzen ist ganz besonders geeignet, uns darüber Aufschluß zu geben, was von jenen Bestandtheilen wesentlich und was nur zufällig ist. Das Wesentliche wird sich in jeder Pflanze immer wieder finden, unter welchen Bodenverhältnissen sie auch cultivirt war. Bietet es ihr der Boden nicht oder nicht in hinreichender Menge, so wird sie entweder überhaupt nur kümmerlich oder wenigstens nicht in der besondern Richtung gedeihen, wie es der Zweck ihres Anbaues verlangt. In letzterer Beziehung ließe sich z. B. eine kräftige Blatt- und Stengelentwickelung denken, ohne daß die Blüthen- und Fruchtorgane die gehörige Ausbildung erlangen könnten, wie dies bei den schon wiederholt erwähnten Wasserculturen oft deutlich hervortritt. Als unwesentlich oder zufällig würden wir diejenigen Stoffe ansehen, welche, je nach den löslichen Bestandtheilen an dem Standorte der Pflanze, das eine Mal in der Asche vorgefunden werden, das andere Mal nicht. Es bezieht sich dies weit mehr auf die relative Menge der einzelnen gewöhnlichen Aschenbestandtheile, als auf Stoffe, welche dem Organismus der Pflanze ganz und gar fremd sind. Wir vermissen nur in den seltensten Fällen in einer Aschenanalyse einzelne Bestandtheile, welche sich in der Asche derselben Pflanze, wenn sie auf anderem Boden gewachsen ist, vorfinden. Es sind also die bekannten Stoffe, welche uns überall wieder begegnen. Gesellt sich zu ihnen ein ungewöhnlicher Bestandtheil, z. B. Kupfer, oder noch andere Metalle, außer Eisen und Mangan, so sind es immer nur äußerst geringe Mengen, welche wir in so fern zu beachten haben, als ihre ungewöhnliche Gegenwart in einem Organismus immerhin ein allgemeines Interesse in Anspruch nimmt. Dieses Interesse steigert sich noch mehr, wenn wir uns daran erinnern, daß jene Metalle, entsprechend ihrem Vorkommen in den Mineralwässern und im thierischen Blute, spurenweise stets angetroffen werden, wenn man größere Mengen von Asche der Untersuchung unterwirft.

Die bisherigen Untersuchungen haben es als Thatsache herausgestellt, daß jede Pflanze in Bezug auf gewisse lösliche Stoffe, welche ihr der Boden zur Auffaugung darbietet, sich sehr unabhängig zu erhalten weiß, indem sie je nach ihrem individuellen Bedürfnisse einzelne dieser Stoffe mit besonderer Begierde an sich reißt, andere dagegen von sich

stößt. Diese Selbstständigkeit ist aber keine unbeschränkte, denn für manche Stoffe bietet die Zusammensetzung der Asche ein mehr oder weniger treues Abbild der relativen Menge, in welcher sich dieselben unter den löslichen Bodenbestandtheilen befinden.

Daß die Pflanze den löslichen Bestandtheilen des Bodens gegenüber eine gewisse Selbstständigkeit behauptet, darf uns im Allgemeinen nicht wundern; denn die Wurzelendigungen verhalten sich mit ihren äußersten das Geschäft der Auffaugung verrichtenden Zellen gegen die löslichen Stoffe in ihrer Umgebung nicht anders, als die Zellen eines jeden Organes der Pflanze zu dem Saftinhalte der benachbarten Zellen. Gleichwie also die einzelnen Organe an einer und derselben Pflanze in der Beschaffenheit der in ihnen enthaltenen mineralischen Bestandtheile einen bestimmten Typus, und mit einander verglichen eine große Verschiedenheit zeigen, so kann uns auch eine ähnliche Verschiedenheit zwischen den unorganischen Bestandtheilen des Bodens und der in demselben wurzelnden Pflanze nicht unerwartet sein. Dieser Vergleich findet seinen bezeichnendsten Ausdruck in der Parallele zwischen der Asche eines Schmarotzergewächses und den unorganischen Bestandtheilen der Pflanze, auf welcher jenes wuchs. Fresenius und Will analysirten, von diesem Gesichtspunkte ausgehend, die Asche eines Apfelbaumastes und vergleichungsweise die Asche einer auf diesem Aste als Schmarotzer aufsitzenden Mistel-Pflanze (Viscum album).

100 Theile der Asche nach Abzug der Kohlensäure enthalten:

	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Eisenoxyd	Phosphorsäure	Schwefelsäure	Kieselsäure	Chlor
Ast des Apfelbaumes .	19,24	0,70	63,60	7,45	1,66	4,90	0,93	1,31	0,27
Mistel . . .	40,90	0,63	22,46	11,10	1,12	20,17	1,66	1,87	0,72

Bei der Vergleichung der beiden Aschen fällt sogleich der bedeutende Kali- und Phosphorsäuregehalt der Mistelasche auf. In der Asche des Mistels finden wir das Doppelte an Kali und das Vierfache an Phosphorsäure. Der Mistel scheint hiernach auf dem Baume (in Bezug auf die unorganischen Bestandtheile) die Funktion der Frucht zu verrichten, sofern er, wie letztere, dem Safte des Baumes hauptsächlich die phosphorsauren Salze entzieht. Hierin ist gewiß die Schädlichkeit dieses Schmarotzers, seine den Ertrag der Bäume vernichtende Kraft zu suchen.

§. 24. In Bezug auf die Verschiedenheit der Asche einer und derselben Pflanze von verschiedenem Boden liegen verschiedene Arbeiten vor, die theilweise einen sehr großen Unterschied in der Zusammensetzung erkennen lassen. Eine Untersuchung der Asche von Ajuga reptans auf Kalkboden und auf Thonboden (von Röthe ausgeführt) ergab folgende Resultate:

	auf Kalkboden	auf Thonboden
Kali	37,312	36,388
Chlorkalium	5,043	—
Natron	—	4,807
Chlornatrium	2,661	2,781
Kalk	23,734	15,699
Magnesia	10,702	5,433
Eisenoxyd	2,702	1,695
Manganoxydoxydul	Spur	2,289
Phosphorsäure	5,460	5,512
Schwefelsäure	3,629	3,687
Kieselsäure	8,606	21,713

Aschenprocente fanden sich in der bei 100° getrockneten Substanz auf Kalkboden 10,375, auf Thonboden 9,546.

Folgende Untersuchungen von Malaguti und Durocher über verschiedenen Familien angehörende Pflanzen lassen ebenfalls einen Einfluß der Bodenzusammensetzung nicht verkennen.

Name der Pflanze	auf Kalkboden				auf Thonboden			
	Kali	Natron	Kalk	Schwefelsäure	Kali	Natron	Kalk	Schwefelsäure
Brassica oleracea	—	—	27,98	3,56	—	—	13,62	4,63
„ Napus	12,34	5,56	43,60	4,20	25,42	3,00	19,48	7,19
Trifolium pratense	9,60	4,80	43,32	3,05	27,20	1,60	29,72	3,86
„ incarnatum	19,11	13,80	36,18	1,74	28,74	4,80	26,68	3,05
Scabiosa arvensis	—	—	28,60	2,65	—	—	17,16	3,70
Allium Porrum	40,23	2,26	22,61	—	42,44	2,00	11,41	—
Dactylis glomerata	—	—	6,24	—	—	—	4,62	—
Quercus pedunculata	11,60	2,18	70,14	—	19,83	Spur	54,00	—

Als Beitrag zur Erledigung der Frage nach der Abhängigkeit der Aschenbestandtheile der Pflanzen von der Bodenmischung mag schließlich noch eine ausführliche Untersuchung mitgetheilt werden, die von Schulze auf dem Eldenaer Versuchsfelde angestellt wurde.

Es wurden neben einander 5 kleine quadratische Felder hergerichtet, jedes 16 Quadratfuß groß, und eines von dem andern durch einen Zwischenraum von 2 Fuß Breite getrennt. Der Erde des ersten Beetes wurden 10 Pfd. kohlensaures Calcium, derjenigen des zweiten Beetes 10 Pfd. Gyps, der des dritten 10 Pfd. Knochenerde, der des vierten 10 Pfd. Buchenholzasche beigemischt, das fünfte Beet blieb ohne Beimischung. Die Mengung der genannten Stoffe mit der Erde geschah möglichst gleichförmig und bis zur Tiefe von 1 Fuß. Rechnen wir das Gewicht von 1 Kubikfuß Erde 100 Pfd., so wiegt die gesammte Erde eines jeden Beetes 1600 Pfd. und 100 Theile Erde des ersten Beetes

sind bereichert um 0,621 Theile kohlensaures Calcium, des zweiten Beetes um 0,621 Gyps, des dritten um 0,621 Knochenerde, des vierten um 0,621 Aschenbestandtheile des Buchenholzes. Alle 5 Beete wurden nur mit Sommerweizen und Bohnen besät, so daß beide Früchte immer abwechselnd in $^1/_2$ Fuß von einander entfernten Reihen zu stehen kamen. Vor der Herrichtung der Beete war eine Probe Erde zur Analyse entnommen. Diese beschränkte sich, dem Versuchszwecke entsprechend, auf den Wasser- und Salzsäureextract, d. h. die in Wasser resp. Salzsäure löslichen Bestandtheile der Erde. Das Resultat der Analyse, auf 10,000 Theile lufttrockner Erde berechnet, ergab Folgendes:

In 10,000 Theilen der Versuchserde waren enthalten 8,644 Gewichtstheile in Wasser löslicher Stoffe. Dieser Wasserextract enthielt 4,678 verbrennliche und 3,966 unorganische Substanz. In letzterer fanden sich:

1,065	Kieselsäure
0,034	Chlor
0,010	Schwefelsäure
0,172	Phosphorsäure
1,007	Kalk
0,076	Magnesia
0,345	Kali
0,450	Natron
0,807	Kohlensäure und Verlust
3,966.	

10,000 Theile Erde traten an wässrige Salzsäure 250,678 Gewichtstheile lösliche Substanz ab, bestehend aus:

89,923	Thonerde
109,001	Eisenoxyd
3,865	Manganoxyd
16,789	Kalk
9,915	Magnesia
15,734	Kali
1,980	Natron
0,854	Phosphorsäure
2,617	Kohlensäure
250,678.	

Diese Analyse bietet zu mehreren interessanten Vergleichungen Veranlassung dar. Es möge genügen, auf die relativen Mengen des Kalis und Natrons im Wasserextracte und Salzsäureextracte, sowie auf den verhältnißmäßig großen Phosphorsäuregehalt des Wasserextractes aufmerksam zu machen. — Nachdem die Weizen- und Bohnenpflanzen bis zur vollständigen Reife der Samen gelangt waren, wurden sie dicht über der Wurzel abgeschnitten, die Samen (bei den Bohnen zugleich die Pericarpien) abgesondert, das Stroh vom Staube möglichst gereinigt, und zur Analyse nur das Stroh solcher Pflanzenexemplare bestimmt, welche

vollständig ausgebildet waren. Die weitere Vorbereitung zur Analyse geschah hauptsächlich dadurch, daß jedesmal mehrere von den Samen getrennte Weizen- oder Bohnenpflanzen eines bestimmten Beetes fein zerschnitten und zerrieben wurden, damit dieses Gemenge das zur Analyse bestimmte mittlere Verhältniß aller Theile des Strohs repräsentire. Die Einäscherung geschah bei den Samen in der Muffel, beim Stroh durch vorheriges Verkohlen und Auskochen der Kohle mit destillirtem Wasser. In der nachstehenden Tabelle sind die Ergebnisse der Analysen zusammengestellt:

Name der Pflanze und des Pflanzentheils	Bezeichnung der Aschenbestandtheile	Bezeichnung der Abtheilungen des Versuchsfeldes				
		No. 1. kohlensaures Calcium	No. 2. Gyps	No. 3. Knochenkohle	No. 4. Buchenholz-Asche	No. 5. unvermischte Erde
1. Weizenkörner.	Aschenmenge von 100 Theilen der lufttrocknen Substanz	2,015	1,897	1,953	1,992	1,890
Zusammensetzung der Asche in 100 Theilen derselben	Kieselsäure ...	0,513	0,452	0,399	0,504	0,590
	Schwefelsäure ..	0,229	0,280	0,414	0,119	0,337
	Chlor	0,110	0,073	0,113	0,096	0,015
	Phosphorsäure ..	46,887	45,759	47,027	44,197	47,229
	Kali	33,015	34,118	34,102	36,289	32,711
	Natron	0,543	0,820	0,213	0,615	0,903
	Kalk	4,006	3,915	3,885	4,117	3,283
	Magnesia ...	13,618	13,154	12,904	13,023	13,015
	Eisenoxyd ...	0,399	0,501	0,447	0,299	0,557
	Kohlensäure ..	—	—	—	—	—
	Verlust	0,680	0,928	0,496	0,741	1,360
2. Weizenstroh.	Aschenmenge von 100 Theilen der lufttrocknen Substanz	4,328	3,917	4,118	4,830	3,675
Zusammensetzung der Asche in 100 Theilen derselben	Kieselsäure ...	35,348	40,500	41,258	44,105	48,127
	Schwefelsäure ..	3,580	3,481	3,113	3,475	2,907
	Chlor	0,976	1,005	1,569	1,600	1,150
	Phosphorsäure ..	5,643	3,161	5,156	5,201	3,105
	Kali	39,323	26,711	31,433	30,338	30,026
	Natron	1,154	1,004	1,927	0,597	0,315
	Kalk	2,618	12,810	3,511	3,052	2,715
	Magnesia ...	1,705	1,840	1,440	2,013	1,924
	Eisenoxyd ...	0,150	0,300	0,251	0,155	0,341
	Kohlensäure ..	9,400	9,014	9,229	8,913	8,714
	Verlust	0,046	0,174	1,113	0,551	0,376

Name der Pflanze und des Pflanzentheils		Bezeichnung der Aschenbestandtheile	No. 1. kohlensaures Calcium	No. 2. Gyps	No. 3. Knochenkohle	No. 4. Buchenholz-Asche	No. 5. unvermischte Erde
3. Bohnen (Samen).		Aschenmenge von 100 Theilen der lufttrocknen Substanz	3,015	2,956	3,096	2,875	3,101
	Zusammensetzung der Asche in 100 Theilen derselben	Kieselsäure . . .	0,516	0,276	0,590	0,219	0,511
		Schwefelsäure . .	1,991	1,918	1,823	1,493	1,652
		Chlor	0,894	0,775	1,058	0,884	0,901
		Phosphorsäure . .	40,773	41,281	40,231	38,152	39,063
		Kali	43,073	42,212	45,940	46,763	45,516
		Natron	1,514	1,201	1,003	0,859	1,247
		Kalk	3,026	2,972	2,861	3,110	2,904
		Magnesia . . .	6,823	7,834	5,332	7,015	6,793
		Eisenoxyd . . .	0,881	0,737	0,332	0,533	0,512
		Kohlensäure . .	—	—	—	—	—
		Verlust	0,509	0,794	0,830	0,972	0,901
4. Pericarpien der Bohnen.		Aschenmenge von 100 Theilen der lufttrocknen Substanz	7,672	7,125	7,039	7,810	6,993
	Zusammensetzung der Asche in 100 Theilen derselben	Kieselsäure . . .	0,309	0,250	0,538	0,447	0,337
		Schwefelsäure . .	1,775	1,943	1,339	1,989	1,256
		Chlor	1,013	1,323	1,501	1,602	0,913
		Phosphorsäure . .	3,538	3,549	3,715	3,665	3,770
		Kali	48,114	49,210	46,015	49,023	47,112
		Natron	1,027	2,486	1,991	0,814	2,330
		Kalk	12,115	7,601	8,776	8,324	8,927
		Magnesia . . .	7,314	8,372	7,210	7,013	7,354
		Eisenoxyd . . .	0,335	0,307	0,410	0,301	0,326
		Kohlensäure . .	23,430	24,715	28,505	26,822	27,675
		Verlust	1,030	0,244			
5. Bohnenstroh.		Aschenmenge von 100 Theilen der lufttrocknen Substanz	3,825	4,123	3,740	4,221	4,317
	Zusammensetzung der Asche in 100 Theilen derselben	Kieselsäure . . .	4,872	4,373	6,134	2,090	6,368
		Schwefelsäure . .	4,799	5,812	4,023	7,280	3,725
		Chlor	3,253	2,719	3,316	9,115	2,119
		Phosphorsäure . .	5,515	5,304	5,927	7,224	7,314
		Kali	32,199	29,255	36,115	41,071	35,520
		Natron	2,300	1,373	1,736	3,139	2,135
		Kalk	19,737	23,207	16,214	8,728	19,237
		Magnesia . . .	6,437	5,312	5,724	6,701	5,119
		Eisenoxyd . . .	0,246	0,312	0,305	0,415	0,288
		Kohlensäure . .	19,662	21,409	18,923	13,011	16,747
		Verlust	0,980	0,924	1,583	1,226	1,428

Schulze knüpft an die Mittheilung dieser Analysen folgende Bemerkungen: „Ich muß es dem Leser überlassen, aus den vielen Zahlen der vorstehenden Analysen den Grad der Abhängigkeit jener beiden Culturgewächse in der Menge und Zusammensetzung ihrer Aschenbestandtheile von der Bodenmischung sich selbst zu ermessen, soweit die Untersuchungsreihe überhaupt als maßgebend für die vorgelegte Frage angesehen werden kann. Nur einige Punkte will ich hervorheben, welche mir besonders bemerkenswerth erscheinen. Was zunächst die Samen, sowohl beim Weizen wie bei den Bohnen betrifft, so glaube ich aus den mitgetheilten Analysen den Schluß ziehen zu dürfen, daß sich dieselben in der Zusammensetzung ihrer unorganischen Substanz von der Bodenmischung ganz unabhängig verhalten. Auf die Gesammtmenge der Asche ist der Boden höchstens in sofern von Einfluß, als er dazu beitragen kann, die verbrennlichen Bestandtheile der Samen zu vermehren oder zu vermindern: je mehliger, d. h. stärkereicher, ein Samenkorn ist, um so weniger Asche liefert es. Daher kommt es, daß bei verschiedenen Weizensorten die Menge der mineralischen Bestandtheile von 1,25 bis über 2 Proc. variirt. Die hohen Aschenprocente unseres Weizens scheinen mir mit der wenig mehligen Beschaffenheit desselben, wie sie häufig beim Sommerweizen vorkommt, im Zusammenhange zu stehen. Aehnlich wie beim Samen scheint auch bei den übrigen Theilen der Fruchtorgane die Bodenmischung von wenig bemerkbarem Einfluß auf die Zusammensetzung der Asche zu sein. Es spricht sich dies durch die Analysen der Asche von dem Pericarpium der Bohnen aus. Ob der einzige in diesen Analysen deutlich hervortretende Unterschied, nämlich die größere Menge von Kalk in dem Pericarpium der auf dem Kalkbeete gewachsenen Bohnen bloß zufällig (vielleicht auf einem Fehler der Analyse beruhend) oder charakteristisch für den Kalkboden ist, muß dahingestellt bleiben. Beim Stroh, also den Blatt- und Stengelorganen, sowohl des Weizens als der Bohnen, markirt sich der Einfluß des Bodens in einer durchaus unverkennbaren Weise, und zwar beim Bohnenstroh noch mehr als beim Weizenstroh. Ob aus dem letzteren Umstande der allgemeinere Schluß gezogen werden darf, daß die Weizenpflanze mit größerer Auswahl die löslichen Bodenbestandtheile sich aneignet als die Bohnenpflanze, wage ich nicht zu entscheiden. In den Weizenstrohaschen ist mir am meisten die große Kalkmenge des Strohs von dem Gypsbeete im Vergleich zu den übrigen, namentlich zu dem Stroh von dem Kalkbeete, aufgefallen. Es läßt sich daraus folgern, daß der Weizen aus einem Boden, welcher reich an kohlensaurem Kalke ist, nicht mehr Kalk als aus einem kalkarmen Boden entnimmt, während dagegen, wenn ihm der Kalk in Form von Gyps (wahrscheinlich ebenso jedes andern löslichen Kalksalzes) dargeboten wird, er ihn in größerer Menge aufnimmt. Merkwürdig ist dabei noch der andere Umstand, daß in der Asche des Weizenstrohs von dem Gypsbeete keine größere Quantität Schwefelsäure als in dem übrigen Weizenstroh gefunden wurde.“

Charakteristik der organischen Substanzen.

§. 25. Nachdem wir nun so das Verhalten der unorganischen Stoffe in den Pflanzen kennen gelernt haben, wenden wir uns wieder unserer eigentlichen Aufgabe zu, die darin besteht, uns mit dem Wesen der organischen Verbindungen bekannt zu machen. Wir haben es hierbei nicht allein mit den in den Organismen vorhandenen organischen Stoffen zu thun, sondern auch mit allen denen, die sich wieder aus diesen auf künstlichem Wege darstellen lassen, und die die bei weitem größte Mehrzahl bilden.

Die organische Welt bedarf nur weniger Elemente, um aus ihnen die ihr eigenthümlichen Stoffe zu bilden, wir finden daher außer Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff nur noch Schwefel und Phosphor als häufiger vorkommende Bestandtheile der organischen Stoffe in lebenden Körpern. Auf künstlichem Wege aber hat man alle Elemente schon in organische Verbindungen eingeführt. Dabei ist besonders beachtenswerth, daß die Elemente, besonders die Metalle und Halogene, sehr häufig in organischen Verbindungen sich nicht mehr durch die gewöhnlich zu ihrer Erkennung dienenden Reagentien nachweisen lassen, sondern daß dies erst gelingt, nachdem die organische Substanz ganz zerstört ist. Die Zahl der Elemente in organischen Körpern ist verschieden; eine Menge Verbindungen bestehen nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff, andere enthalten dazu noch Sauerstoff oder außer diesem noch Stickstoff sowie andere von den genannten Elementen. Der Kohlenstoff darf natürlich nie fehlen, der Wasserstoff fehlt nur in wenigen Fällen.

§. 26. Die organischen Stoffe haben mit den unorganischen Verbindungen das gemein, daß sie nach dem Gesetze der bestimmten Proportionen zusammengesetzt sind (Hauptkennzeichen einer chemischen Verbindung; Bd. I, pag. 4). Diesem Gesetze folgen sie auch in den Verbindungen, welche sie unter einander und mit unorganischen Körpern eingehen. Es läßt sich für sie also ebenso wie für unorganische Verbindungen eine Zusammensetzungsformel finden; wie diese aus den Ergebnissen der Analyse gefunden wird, werden wir weiter unten sehen. Wo das Verhältniß der Elementarbestandtheile ein solches ist, daß es dem Gesetze der bestimmten Proportionen nicht entspricht, da können wir überzeugt sein, keine reine oder einzelne bestimmte Verbindung vor uns zu haben. Ebenso wie eine gemengte Gebirgsart, z. B. der Granit, oder die atmosphärische Luft nur als Gemische verschiedener Verbindungen oder einfacher Körper bezeichnet werden können; so sind auch die Pflanzenextracte oder getrocknetes Blut, Fleisch, desgl. Milch, Harn ꝛc. keine gesonderten organischen Substanzen, sondern Gemenge von mehreren derselben unter einander und mit unorganischen Verbindungen, aus welchen Gemengen wir die einzelnen Gemengtheile zu isoliren haben.

Auch für die organischen Stoffe, ähnlich wie für die unorganischen,

gewähren uns gewisse physikalische Merkmale einen in vielen Fällen genügenden Anhalt, um die Reinheit einer Verbindung zu beurtheilen: so namentlich bei denen, welche krystallisirbar sind, die Krystallisation, und bei den flüchtigen der constante Siedepunkt, bei andern wieder die Schmelz- und Erstarrungstemperatur. Umgekehrt ist es oft sehr schwer, bei einer amorphen Verbindung festzustellen, ob sie vollkommen rein oder ein Gemisch mehrerer organischer Substanzen von ähnlichen Eigenschaften sei. Der constante Siedepunkt, den die flüchtigen Verbindungen zeigen, giebt uns sogar ein Mittel, mehrere mit einander gemischte Körper durch sogenannte fractionirte Destillation von einander zu trennen und so rein darzustellen.

Die Eigenschaft der organischen Stoffe, brennbar zu sein, geht aus ihrer Zusammensetzung hervor. Der Sauerstoff in diesen Verbindungen ist nämlich nie in der Menge vorhanden, um sowohl mit dem vorhandenen Kohlenstoff Kohlensäure, als mit dem Wasserstoff Wasser zu bilden. Mit dieser Zusammensetzung hängt auch die Verkohlung zusammen, welche die organischen Körper erleiden, wenn sie, besonders beim Abschluß der Luft, erhitzt werden (vgl. weiter unten).

§. 27. Das Charakterisirende für alle organischen Verbindungen ist, wie bereits oben bemerkt, der Kohlenstoff, und zwar so vorwiegend, daß man mit Recht die organische Chemie als die Chemie der Kohlenstoffverbindungen bezeichnet. Suchen wir nun nach der Eigenschaft des Kohlenstoffs, durch welche er wie kein anderes Element befähigt wird, eine so große Anzahl von Verbindungen einzugehen, so finden wir außer seiner Vierwerthigkeit noch das Vermögen der einzelnen Kohlenstoffatome, sich mit je einer oder mehreren Werthigkeiten an einander zu ketten. Während wir für die Verbindung eines Kohlenstoffatoms mit den zur Sättigung erforderlichen 4 Wasserstoffatomen das Bild

$$\begin{array}{ccccc} & & H & & \\ & & | & & \\ H & — & C & — & H \\ & & | & & \\ & & H & & \end{array}$$

haben (Bd. I, pag. 14), finden wir für einen Kohlenwasserstoff, in dem 2 oder 3 Kohlenstoffatome durch je eine Werthigkeit an einander gebunden sind, die beiden Bilder:

$$\begin{array}{ccccccc} & & H & & H & & \\ & & | & & | & & \\ H & — & C & — & C & — & H \\ & & | & & | & & \\ & & H & & H & & \end{array} \quad \text{und:} \quad \begin{array}{ccccccccc} & & H & & H & & H & & \\ & & | & & | & & | & & \\ H & — & C & — & C & — & C & — & H \\ & & | & & | & & | & & \\ & & H & & H & & H & & \end{array}$$

Es können sich also zwei Kohlenstoffatome nie mit 8, drei nie mit 12 Wasserstoffatomen verbinden, sondern 2 höchstens mit 6, 3 mit 8, 4 mit 10 u. s. w. Allgemein finden wir die höchste Werthigkeit, die einer Gruppe von mehreren Kohlenstoffatomen zukommt, wenn wir die Anzahl der letzteren mit x bezeichnen, ausgedrückt durch $2x + 2$, so daß z. B. 10 Kohlenstoffatome sich nie mit mehr als 22 Atomen

Wasserstoff oder irgend eines andern einwerthigen Elementes verbinden können. Die Werthigkeit einer Kohlenstoffgruppe kann aber geringer werden, wenn die Kohlenstoffatome sich mit je zwei oder drei Werthigkeiten (Affinitäten) unter einander verbinden, z. B.:

$$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!>C = C<\!\begin{matrix}H\\H\end{matrix} \text{ und } H - C \equiv C - H.$$

Verbindungen, in denen nun alle Affinitäten der mit einander verbundenen Kohlenstoffatome durch andere Elemente gesättigt sind, heißen gesättigte Verbindungen, sind dagegen noch freie Affinitäten vorhanden, so nennt man sie ungesättigte Verbindungen oder Radikale, die man je nach der Anzahl der freien Affinitäten als ein-, zwei- u. s. w. werthig bezeichnet. Wir finden die Werthigkeit eines solchen Radikals, indem wir von den Affinitäten der Kohlenstoffatome die Summe der Affinitäten der übrigen darin befindlichen Atome subtrahiren. So ist z. B. die Gruppe $C\,H_3$ einwerthig, $C\,O$ zweiwerthig, $C_2\,H_2$ vierwerthig u. s. w. Derartige ungesättigte Verbindungen scheinen aber, mit Ausnahme des Kohlenoxyds ($C\,O$), nicht im freien Zustande vorkommen zu können, sondern es scheinen die Kohlenstoffatome bei den isolirten Verbindungen durch mehr als eine Affinität mit einander verbunden zu sein, was für viele Kohlenwasserstoffe (Benzol u. s. w.) als ausgemachte Sache gilt.

§. 28. Sehr häufig begegnen uns zwei oder mehrere organische Verbindungen, welche bei gleicher chemischer Zusammensetzung in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften verschieden sind. Derartige Körper werden im Allgemeinen isomere genannt. Sie werden wieder unterschieden als metamere oder isomere im engern Sinne und als polymere. Metamere Körper sind Verbindungen von gleicher sowohl absoluter als relativer Zahl der einzelnen Atome. Daß derartige Verbindungen verschiedene Eigenschaften haben können, läßt sich leicht durch die Annahme erklären, daß die dieselben zusammensetzenden Atome oder Atomgruppen in verschiedener Weise angeordnet sind. So haben wir z. B. für das cyansaure Ammonium die Formel $C\,N - O - N\,H_4$, für den ihm isomeren Harnstoff dagegen die Formel $C\,O<\!\begin{matrix}N\,H_2\\N\,H_2\end{matrix}$. Letztere beiden Verbindungen bieten uns zu gleicher Zeit ein Beispiel von der Leichtigkeit, mit welcher sich zuweilen eine Verbindung in die metamere umwandeln läßt, denn wird die Lösung des cyansauren Ammoniums verdampft, so scheiden sich aus derselben nur Krystalle von Harnstoff ab.

Bei den polymeren Verbindungen ist nur die relative Zahl der Atome (also die procentische Zusammensetzung) dieselbe, die absolute Anzahl der Atome dagegen ist verschieden, und damit auch das Molekulargewicht. Die empirischen Formeln für isomere Körper sind entweder Vielfache von einander oder sie lassen sich wenigstens auf eine und dieselbe einfachste Verhältnißformel zurückführen. Vielfache der einfachsten Verhältnißformel $C\,H_2\,O$ sind z. B. $C_2\,H_4\,O_2$ (Essigsäure), $C_3\,H_6\,O_3$ (Milchsäure) und $C_6\,H_{12}\,O_6$ (Traubenzucker); ebenso sind Vielfache von

CH_2 die Kohlenwasserstoffe Aethylen = C_2H_4, Propylen = C_3H_6, Butylen = C_4H_8, Amylen = C_5H_{10}, Hexylen = C_6H_{12} ꝛc. Auch hier ist zu bemerken, daß sich viele Verbindungen leicht in polymere verwandeln lassen. Auf welche Weise die Formeln für polymere Verbindungen festgestellt werden, werden wir später sehen.

Manche isomere Verbindungen haben gleiches Molekulargewicht und zeigen fast ganz dieselben chemischen Eigenschaften, unterscheiden sich aber durch gewisse physikalische Eigenschaften, wie z. B. durch ihre Krystallform und ihr Verhalten zum polarisirten Lichtstrahl. Man bezeichnet ein solches Verhalten als physikalische Isomerie. Als Beispiel mögen die Weinsäuren dienen, von denen die eine (Rechtsweinsäure) den polarisirten Lichtstrahl nach rechts, die andere (Linksweinsäure) nach links ablenkt. Werden die Lösungen beider mit einander vermischt, so krystallisirt die isomere aber optisch unwirksame Traubensäure heraus. Außerdem unterscheiden sich diese drei Säuren durch ihre Krystallform von einander.

§. 29. Gegenüber der Erscheinung, daß Körper von gleicher Zusammensetzung verschiedene Eigenschaften zeigen, finden wir viele organische Verbindungen, welche bei verschiedener Zusammensetzung, wenn auch nicht dieselben, so doch sehr ähnliche Eigenschaften haben. Diese Aehnlichkeit tritt bei allen den Körpern am auffallendsten hervor, welche in ihrem Zusammensetzungstypus eine gewisse Analogie zeigen, so daß sich für ganze Reihen derselben allgemeine Formeln aufstellen lassen. Derartige Verbindungen werden als homologe bezeichnet und bilden die sogenannten homologen Reihen. Die homologen Körper geben, mit denselben Reagentien behandelt, wieder homologe Verbindungen, so daß sich aus einer homologen Reihe eine andere herleiten läßt. Die einzelnen Glieder einer solchen Reihe sind meistens um CH_2 oder ein Multiplum davon in ihrer Zusammensetzung verschieden. Man ordnet die Glieder einer solchen Reihe nach aufsteigendem Kohlenstoffgehalte. So haben wir z. B. eine Reihe von Verbindungen, die in ihrem Verhalten große Aehnlichkeit mit dem Weingeist zeigen und für die wir die allgemeine Formel $C_nH_{2n+2}O$ aufstellen können. Die ersten Glieder dieser Reihe sind:

CH_4O Methylalkohol, Holzgeist
C_2H_6O Aethylalkohol, Weingeist
C_3H_8O Propylalkohol
$C_4H_{10}O$ Butylalkohol
$C_5H_{12}O$ Amylalkohol, Fuselöl
u. s. w.

Durch Einwirkung von Sauerstoff werden diesen Alkoholen 2 Atome Wasserstoff entzogen und sie gehen in die entsprechenden Aldehyde über, deren allgemeine Formel ist $C_nH_{2n}O$, so daß wir die Reihe erhalten:

CH_2O Methylaldehyd
C_2H_4O Acetylaldehyd
C_3H_6O Propylaldehyd
C_4H_8O Butylaldehyd
$C_5H_{10}O$ Amylaldehyd
u. s. w.

Durch Aufnahme von 1 Atom Sauerstoff gehen diese Aldehyde in Säuren über von der allgemeinen Formel $C_n H_{2n} O_2$:

$CH_2 O_2$ Ameisensäure
$C_2 H_4 O_2$ Essigsäure
$C_3 H_6 O_2$ Propionsäure
$C_4 H_8 O_2$ Buttersäure
$C_5 H_{10} O_2$ Baldriansäure
u. s. w.

Auch durch die Einwirkung anderer Agentien, wie Chlorwasserstoff u. s. w., entstehen aus den Alkoholen Verbindungen, die wieder homologe Reihen unter sich bilden. Als besonders charakteristisch für die Glieder derselben homologen Reihe verdient hier noch bemerkt zu werden, daß, wie überhaupt bei organischen Verbindungen der Siedepunkt oder Schmelzpunkt um so höher ist, je größer der Kohlenstoffgehalt ist, für flüssige Körper der Siedepunkt, für bei gewöhnlicher Temperatur feste der Schmelzpunkt regelmäßig steigt, so daß sehr häufig die Siedepunkts- oder Schmelzpunktsdifferenzen zwischen je zwei auf einander folgenden Gliedern einer Reihe gleich sind; diese Differenz beträgt z. B. für die genannten Alkohole sowie für die ihnen entsprechenden Säuren für einen Mehrgehalt von je einem CH_2 19—20°. Isomere Körper jedoch machen hiervon meistens eine Ausnahme.

§. 30. Durch Einflüsse der verschiedensten Art können die organischen Verbindungen Zersetzungen erleiden, welche selbst wieder höchst mannigfaltig sein können. Die Zahl der so entstehenden Produkte, welche noch den Charakter organischer Verbindungen tragen, ist eine außerordentlich große. So wenig nun auch, vermöge des speciellen agronomischen Zweckes, welcher uns in der organischen Chemie vorschwebt, für uns eine Veranlassung vorliegt, allen diesen künstlich erzeugten, oder aus Gährungs-, Fäulniß- und Verwesungsprocessen hervorgegangenen organischen Substanzen ein specielles Studium zu widmen, so dürfen wir doch auch nicht verkennen, wie wesentlich die Einsicht in den gesammten chemischen Charakter und namentlich die Constitution der organischen Verbindungen gefördert wird durch die Kenntniß ihrer verschiedenartigen Zersetzungsprodukte; und außerdem giebt es gewisse Reihen von Zersetzungsvorgängen, welche theils mit den der landwirthschaftlichen Thätigkeit unterworfenen Grundbedingungen des gesammten organischen Lebens in einem nahen Zusammenhange stehen, theils Gegenstand der landwirthschaftlich-technischen Industrie sind. In ersterer Beziehung erinnern wir u. a. an den Mist und alle Veränderungen, welche mit demselben je nach den auf ihn einwirkenden Bedingungen vorgehen, desgleichen an den Moder und die anderen humosen Gemische, überhaupt organischen Reste, welche im Boden vorhanden sind, oder als Verbesserungsmittel für diesen in Anwendung kommen. Von den landwirthschaftlich-technischen Gewerben bieten uns die Branntweinbrennerei, Bierbrauerei, Essigfabrikation, selbst das Rösten des Flachses und die Bereitung der Käse, Beispiele von Zersetzungen organischer Körper, wodurch neue organische Verbindungen hervorgebracht werden.

In der Hitze erleiden alle organischen Körper Zersetzungen. Ist dabei die nöthige Menge von Sauerstoff zugegen, so sind die Zersetzungsprodukte Kohlensäure, Wasser, Ammoniak oder überhaupt unorganische Verbindungen. Werden die Körper dagegen bei Luftabschluß der Hitze ausgesetzt, so entstehen außer Kohlensäure und Wasser eine Menge neuer organischer Verbindungen, welche in der Hitze constanter sind als die ursprünglichen. Derartige Körper werden als Produkte der trocknen Destillation bezeichnet. Verbindungen, welche sich ohne Zersetzung verflüchtigen lassen, erleiden Zersetzungen, wenn man ihre Dämpfe durch glühende Röhren leitet; hierbei wird sehr häufig Kohlenstoff abgeschieden, so daß also kohlenstoffärmere Verbindungen entstehen, welche selbst wieder verschieden sind je nach dem angewandten Hitzegrade. Im Allgemeinen sind die auf diese Weise erhaltenen Zersetzungsprodukte von stickstofffreien Körpern sauer (häufig bildet sich Essigsäure dabei), von stickstoffhaltigen Körpern alkalisch durch gebildetes Ammoniak oder andere Basen. Besonders zahlreich und wichtig sind die bei der trocknen Destillation des Holzes und der Steinkohlen entstehenden Produkte, von denen später ausführlich die Rede sein wird.

§. 31. Viele organische Stoffe sind auch ohne Mitwirkung von Hitze Veränderungen und Zersetzungen unterworfen, die mit den oben genannten eine gewisse Aehnlichkeit haben, sofern auch hier zusammengesetztere Verbindungen in einfachere zerfallen. Diese Zersetzungen werden als Fäulniß und Verwesung bezeichnet. Beide Vorgänge haben das mit einander gemein, daß sie nicht, wie man wohl früher annahm, freiwillig erfolgen, sondern wahrscheinlich stets durch Keime mikroskopischer Organismen eingeleitet werden, denen sie dann zur Entwickelung ein günstiges Medium bieten, so daß diese kleinen Wesen sich in außerordentlicher Menge bilden und durch ihre Lebensthätigkeit wieder Anlaß zu immer weiterer Zersetzung geben. Dabei ist die Temperatur von gewissem Einflusse, am günstigsten ist eine solche von 20 bis 30°; unter 0° und über 100° finden diese Zersetzungen nicht statt. Außerdem können sie durch die verschiedenartigsten Körper, welche der Entwickelung der Organismen ungünstig sind, verhindert, oder wenn sie bereits eingetreten waren, wieder aufgehoben werden. (Derartige fäulnißwidrige oder antiseptische Mittel sind u. a. Arsenik, Quecksilbersalze, Gerbsäure, Carbolsäure u. s. w.) Wenn sich auch der Unterschied zwischen Fäulniß und Verwesung nicht genau präcisiren läßt, so kann man doch im Allgemeinen sagen, Fäulniß finde ohne hinreichenden Zutritt von atmosphärischem Sauerstoff statt, während die Verwesung als eine mehr oder weniger vollständige Oxydation angesehen werden muß. Demzufolge sind auch die Produkte beider verschieden; die Fäulniß liefert Produkte, welche durchaus organischer Natur sind, wogegen als Endprodukte der Verwesung Kohlensäure, Wasser, Ammoniak u. s. w., überhaupt nur unorganische Verbindungen auftreten.

Nicht alle organischen Stoffe unterliegen in gleich hohem Grade derartigen Zersetzungen; während bei einzelnen die Fäulniß sehr schnell eintritt, sind andere derselben überhaupt nicht fähig. Zu den besonders

fäulnißfähigen Stoffen gehören die durch Stickstoff- und Schwefelgehalt ausgezeichneten Eiweißsubstanzen oder Proteïnstoffe der Thiere und Pflanzen; im Allgemeinen kann man annehmen, daß Organismen um so eher faulen, je mehr sie von diesen Stoffen enthalten.

Eine besondere Art der Fäulniß, die hier nur kurz berührt werden soll, da von derselben später ausführlicher die Rede sein wird, ist die Gährung. Mit diesem Ausdrucke bezeichnet man das Zerfallen gewisser Verbindungen in andere unter dem Einflusse ganz bestimmter Organismen, der Gährungserreger oder Fermente. Als bekanntestes Beispiel ist zu nennen das Zerfallen des Traubenzuckers in Alkohol und Kohlensäure unter dem Einflusse des Hefepilzes.

§. 32. Auch durch Einwirkung unorganischer einfacher oder zusammengesetzter Körper können organische Verbindungen zu den verschiedenartigsten Zersetzungen und Umsetzungen veranlaßt werden, die theils durch die Art der Einwirkung, theils durch andere dabei mitwirkende Ursachen bedingt werden. Unter den Elementen sind hier besonders Sauerstoff, Wasserstoff, Chlor und Brom zu nennen.

Während die Einwirkung des freien Sauerstoffs auf organische Körper bei gewöhnlicher Temperatur nur schwach ist, wirkt er im Momente des Freiwerdens weit energischer ein, ebenso bei Gegenwart gewisser anderer Stoffe, sogenannter Sauerstoffüberträger wie Platinschwamm 2c. Dabei tritt der Sauerstoff entweder selbst in die Verbindung ein, oder es wird ein Theil des in dieser enthaltenen Wasserstoffs zu Wasser oxydirt. So entsteht aus dem Alkohol durch Einwirkung von Sauerstoff zuerst Aldehyd und Wasser, indem ein Sauerstoffatom zwei Wasserstoffatome fortnimmt: $\underset{\text{Alkohol}}{C_2 H_6 O} + O = \underset{\text{Aldehyd}}{C_2 H_4 O} + H_2 O.$
Bei weiterer Einwirkung von Sauerstoff tritt ein Atom an Aldehyd und giebt damit Essigsäure: $C_2 H_4 O + O = C_2 H_4 O_2$. Bei Mitwirkung erhöhter Temperatur wirkt der Sauerstoff, wie schon oben bemerkt, vollständig oxydirend auf organische Körper, so daß als Endprodukte der Zersetzung unorganische Verbindungen auftreten.

Wasserstoff wirkt ebenfalls besonders im status nascendi auf organische Verbindungen ein. Er tritt entweder direct in die Verbindung ein oder er nimmt Sauerstoff, Chlor, Brom u. s. w. aus derselben heraus, wobei er häufig die Stelle dieser Elemente in der Verbindung einnimmt.

Die Einwirkung von Chlor und Brom auf organische Körper ist meistens eine sehr energische und kann ebenfalls eine doppelte sein. Mit ungesättigten Verbindungen verbinden sie sich direct, so daß gesättigte Verbindungen entstehen. Aehnlich ist es mit gesättigten Verbindungen, in denen die Kohlenstoffatome durch mehr als eine Affinität mit einander verbunden sind; diese nehmen so viele Chlor- oder Bromatome auf, daß in dem Produkte nur noch eine einfache Bindung der Kohlenstoffatome statt hat. So z. B. nimmt das Acetylen $C_2 H_4 = \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix}$ zwei Atome

Chlor oder Brom auf, und wird zu $\begin{array}{l}CH_2\,Cl\\ |\\ CH_2\,Cl\end{array} = C_2\,H_4\,Cl_2$; oder $\begin{array}{l}CH_2\,Br\\ |\\ CH_2\,Br\end{array}$

Wird dagegen eine gesättigte Verbindung der Einwirkung von Chlor oder Brom ausgesetzt, so findet eine sogenannte Substitution statt, welche darin besteht, daß an Stelle von austretenden Wasserstoffatomen ebenso viele Chlor- oder Bromatome treten. Der freiwerdende Wasserstoff verbindet sich dabei meistens mit Chlor oder Brom zu der entsprechenden Wasserstoffsäure. So giebt z. B. die Essigsäure mit Chlor behandelt Chloressigsäure und Salzsäure:

$$\underset{\text{Essigsäure.}}{C_2\,H_4\,O_2} + 2\,Cl = \underset{\text{Chloressigsäure.}}{C_2\,H_3\,Cl\,O_2} + HCl$$

In ähnlicher Weise bilden sich Substitutionsprodukte bei der Einwirkung von Salpetersäure, Schwefelsäure und Ammoniak auf organische Verbindungen. Die durch Behandlung mit Salpetersäure, oder besser einem Gemische von Salpetersäure und Schwefelsäure, erhaltenen Nitroverbindungen enthalten an Stelle eines oder mehrerer Wasserstoffatome eine ebenso große Anzahl von Molekülen Untersalpetersäure, NO_2. So giebt z. B. das Benzol (Benzin) mit Salpetersäure behandelt Nitrobenzol und Wasser:

$$\underset{\text{Benzol.}}{C_6\,H_6} + NO_2\,.\,OH = \underset{\text{Nitrobenzol.}}{C_6\,H_5\,NO_2} + H_2\,O$$

Viele Nitroverbindungen sind sehr leicht zu Zersetzungen geneigt und können dazu durch mechanische Einwirkungen, wie Druck, Schlag u. s. w., veranlaßt werden; die Zersetzung geschieht dann schnell und mit großer Heftigkeit. Besonders bekannt ist die leichte Explodirbarkeit der Schießbaumwolle (Nitrocellulose) und des Nitroglycerins.

Werden organische Körper mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, so kann diese in zweierlei Weise einwirken. Häufig entzieht die Schwefelsäure den betreffenden Körpern das Wasser oder die Elemente des Wassers, so daß sie entweder ganz verkohlen, wie z. B. das Holz, oder in kohlenstoffreichere Verbindungen übergeführt werden. Die zweite Art der Einwirkung besteht darin, daß je ein austretendes Wasserstoffatom durch je ein Molekül $SO_2\,.\,OH$ ersetzt wird. Diese letzteren Produkte werden als Sulfoverbindungen, oder, da sie den Charakter von Säuren haben, als Sulfosäuren bezeichnet.

Das Ammoniak wirkt besonders substituirend auf Verbindungen, welche Chlor, Brom oder Jod enthalten. Diese Elemente werden ausgetrieben und durch die einwerthige Gruppe NH_2 ersetzt. Die so entstehenden Verbindungen werden Amide genannt. Dieselben bilden sich auch bei der Einwirkung von Wasserstoff im status nascendi auf Nitroverbindungen, wobei die in diesen enthaltene Gruppe NO_2 in NH_2 verwandelt wird. Wir werden später Gelegenheit haben, mehrere dieser Verbindungen kennen zu lernen, von denen einzelne eine große praktische Bedeutung erlangt haben.

Physikalische Eigenschaften der organischen Stoffe.

§. 33. Ebenso wie bei den unorganischen Verbindungen, so haben wir auch in der organischen Chemie bei allen einzelnen Stoffen neben ihren chemischen Eigenschaften ihr gesammtes physikalisches Verhalten zu berücksichtigen. Das Studium desselben hat eine höhere wissenschaftliche Bedeutung gewonnen, seitdem man den innigen Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung und Gruppirung der Moleküle einerseits und den wichtigsten physikalischen Eigenschaften der organischen Verbindungen andererseits erkannte.

Die meisten organischen Stoffe sind fest und lassen sich selbst bei höherer Temperatur nicht ohne Zersetzung verflüchtigen. Es gilt dies namentlich von denjenigen, welche einem lebenden Organismus angehören. Die festen organischen Bestandtheile desselben befinden sich, so lange sie an den Lebensfunctionen Antheil haben, entweder im Wasser aufgelöst, oder von demselben mehr oder weniger aufgequellt und aufgeweicht. Nur gering ist die Zahl der bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen, aber in der Wärme nicht flüchtigen organischen Körper. Dahin gehören z. B. die fetten Oele. Flüssig und unzersetzt verdampfbar sind u. a. die ätherischen Oele, desgleichen einige organische Säuren und mehrere Alkaloïde. Die meisten dieser Verbindungen verrathen ihre Gegenwart in einem lebenden Thier- oder Pflanzenkörper durch die ihnen eigenthümlich zukommenden Gerüche. Unter den künstlich hergestellten organischen Stoffen, sowie unter denen, die aus der Zersetzung pflanzlicher oder thierischer Stoffe hervorgehen, finden wir dagegen eine große Zahl solcher, welche ohne Zersetzung flüchtig sind.

Die festen organischen Stoffe sind theils krystallisirbar, theils amorph. Einige können beiderlei Zustände annehmen. Die amorphe Modification zeichnet sich dann durch einen niederern Schmelzpunkt vor der krystallinischen aus. Diejenigen Gestaltungen im lebenden Körper, welche man als organisirte zu bezeichnen pflegt, sind nicht krystallinisch. Man findet zwar häufig in Pflanzenzellen und selbst in einzelnen thierischen Organen Krystalle, dieselben sind aber nur als Ablagerungen anzusehen, welchen keine unmittelbare Bedeutung für die Lebensfunctionen beigemessen werden darf.

Viele organische Stoffe, welche bei gewöhnlicher Temperatur fest sind, schmelzen bei erhöhter Temperatur. Häufig findet dabei keine chemische Veränderung statt, so daß nach dem Erkalten die Verbindung in genau derselben Beschaffenheit erstarrt, welche ihr vorher eigenthümlich war. Noch häufiger ist aber der Fall, daß der Körper die zu seinem Schmelzen erforderliche Erwärmung nicht verträgt, ohne sich ganz oder theilweise zu zersetzen. Ganz besonders gilt dies von dem durch die Hitze bewirkten Uebergange aus dem festen oder flüssigen in den gasförmigen Zustand. Es liefert daher die trockene Destillation organischer Stoffe eine sehr große Mannigfaltigkeit von Zersetzungsprodukten.

zwischen der chemischen Zusammensetzung und dem Siedepunkte resp. Schmelzpunkte organischer Verbindungen findet ein gewisser Zusammenhang statt, indem beide sich im Allgemeinen mit der Zunahme an Kohlenstoff erhöhen. Diese Erhöhung ist, wie schon §. 27 bemerkt, bei manchen homologen Reihen eine sehr regelmäßige. Während der Siedepunkt mit der Zahl der Kohlenstoffatome steigt, wird er durch Wasserstoff erniedrigt.

§. 34. Das specifische Gewicht der festen und flüssigen organischen Stoffe ist im Allgemeinen nur gering und beträgt durchschnittlich 1,5; es vermindert sich aber bei manchen Verbindungen bis unter 1, oder vermehrt sich über 1,75. Sauerstoffatome erhöhen, Wasserstoffatome erniedrigen es. Die wasserstoffreichen und sauerstoffarmen Fette z. B., desgleichen die ätherischen Oele schwimmen auf dem Wasser, während Weinsteinsäure und andere sauerstoffreiche Verbindungen dem angegebenen Maximum sich nähern. Es ist hier natürlich das wirkliche, nicht das scheinbare specifische Gewicht gemeint, vermöge welches letzteren z. B. trocknes Holz leichter erscheint als Wasser.

In engem Zusammenhange mit dem specifischen Gewichte der Körper steht ihr Molekularvolumen, welches (wie schon Bd. I. pag. 10 bemerkt) zur Bestimmung des Molekulargewichtes dient. Wie die Bestimmung des letzteren aus der Dampfdichte zur Feststellung der Formel für polymere Verbindungen benutzt wird, werden wir weiter unten zu erörtern haben. Näher auf diese für die Theorie so außerordentlich bedeutungsvoll gewordenen Verhältnisse einzugehen, müssen wir uns hier versagen, da derartige Erörterungen über den Zweck dieses Buches hinausgehen würden.

§. 35. Verhalten der organischen Stoffe zum Licht. Obschon sich in der organischen Schöpfung im Großen und Ganzen ebenso wie bei einzelnen lebendigen Individuen bestimmte Färbungen zeigen, so sind es doch verhältnißmäßig nur wenig organische Stoffe, von welchen diese Färbung bedingt ist; außerdem sind dieselben meistens nur in sehr geringer Menge vorhanden. Die meisten organischen Verbindungen sind farblos.

Das Lichtbrechungsvermögen, welches namentlich bei krystallisirten und noch mehr bei flüssigen organischen Verbindungen vergleichende Untersuchungen leicht gestattet, steht mit den sonstigen physikalischen Eigenschaften und mit der chemischen Zusammensetzung in einem nahen Zusammenhange. Erstere betreffend, so entspricht unter sonst gleichen Umständen dem größeren specifischen Gewichte und der größeren Consistenz in der Regel auch ein größeres Lichtbrechungsvermögen. Dasselbe wird bei den Verbindungen, welche nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, durch das Ueberwiegen des ersteren vergrößert, und bei sauerstoffhaltigen Verbindungen durch den Sauerstoff vermindert. Schon Newton schloß aus dem starken Lichtbrechungsvermögen des Diamanten auf dessen Brennbarkeit. Bei isomeren Verbindungen ist das Brechungsvermögen nahezu gleich, bei polymeren Körpern ist es annähernd dem Molekulargewichte proportional.

Von besonderem Interesse ist bei einzelnen organischen Substanzen und bei ganzen Reihen derselben ihr Verhalten zum polarisirten Lichte. Aehnlich wie an senkrecht auf die Axe geschliffenen Quarzplatten hat man an verschiedenen flüssigen organischen Verbindungen und wässrigen Lösungen fester organischer Stoffe beobachtet, daß polarisirtes Licht, welches durch jene Flüssigkeiten hindurchgeht, die Polarisationsebene rechts oder links ablenkt. Um dies zu verstehen, ist es nöthig, daß wir uns den Begriff der Lichtpolarisation vergegenwärtigen. Lichtstrahlen, welche von einer polirten (nicht metallischen) Oberfläche unter einem bestimmten Winkel, z. B. von geschwärztem Glase unter einem Winkel von 35° 25′ reflectirt, oder durch eine parallel mit der Achse geschnittene Turmalinplatte hindurchgegangen sind, verhalten sich in vielen Beziehungen anders, als gewöhnliche Lichtstrahlen: man nennt sie polarisirt. Dieses abweichende Verhalten erklärt sich nach der Undulationstheorie, welche die Fortpflanzung des Lichtes als auf wellenförmigen Schwingungen eines hypothetischen unwägbaren Stoffes, des Aethers, beruhend annimmt, dadurch, daß der polarisirte Lichtstrahl aus Aether-Schwingungen besteht, welche nur in einer bestimmten Ebene stattfinden, während die Undulationen des gewöhnlichen Lichtstrahls in allen möglichen gegen seine Richtung senkrechten Ebenen erfolgen. Ist die Polarisation durch Reflexion eines Lichtstrahls von einer Ebene bewirkt, so entspricht die Schwingungsebene, d. h. die Ebene, in welcher die Undulation der reflectirten Lichtwellen vor sich geht, ihrer Neigung nach dem Ausfallswinkel und durchschneidet die durch den ein- und ausfallenden Strahl bezeichnete Polarisationsebene unter einem rechten Winkel. Die Schwingungen selbst gehen vor sich parallel der Linie, in welcher die reflectirende Ebene von der Schwingungsebene durchschnitten wird. Ein durch Reflexion polarisirter Lichtstrahl, welcher auf eine zweite, der ersten parallel gestellte Glasplatte fällt, wird von dieser ganz so wie ein gewöhnlicher Lichtstrahl zurückgeworfen. Dreht man nun aber den zweiten Spiegel um einen rechten Winkel gegen seine vorherige Stellung, jedoch so, daß der vom ersten Spiegel kommende Strahl als Drehungsaxe dient, und also auf den zweiten Spiegel bei dessen fortgesetzter Drehung immer unter einem Winkel von 30° 25′ auffällt, so wird der Strahl gar nicht reflectirt, und bei der allmäligen Drehung des Spiegels aus der ursprünglichen Lage in die andere bemerkt man eine allmälige Verdunkelung des von ihm zurückgeworfenen Strahls, bis dieser ganz verschwunden ist. Setzt man die Drehung über 90° hinaus fort, so kommt der Strahl wieder zum Vorschein, und beträgt sie 180°, so hat der zum zweiten Male reflectirte Strahl dieselbe Intensität, wie bei der ursprünglichen Lage der beiden Spiegel. Ein nicht polarisirter, also z. B. von einer polirten Metallfläche zurückgeworfener Strahl würde bei diesen verschiedenen Stellungen der Spiegel keine Aenderung in seiner Intensität erleiden. Läßt man den polarisirten Lichtstrahl, welcher von dem einen Spiegel auf den anderen reflectirt ist, durch ein dünnes Blättchen von Gyps oder einem anderen das Licht doppelt brechenden Krystalle hindurchgehen, so zeigen sich eigenthümliche Farbenerscheinungen; das gefärbte Licht wird schwächer

oder verschwindet ganz, je nachdem der zweite Spiegel in dem vorher bezeichneten Sinne gedreht wird. Nimmt man statt des Gypsblättchens eine senkrecht gegen die Axe geschnittene Quarzplatte, so erscheint das vom zweiten Spiegel zurückgeworfene Licht mit einer bestimmten Farbe, und bei der Drehung des Spiegels ändert sich die Farbe, ohne daß völlige Helligkeit oder Dunkelheit einträte. Nur dann, wenn man einfarbiges, z. B. gelbes oder rothes Licht auf den ersten Spiegel fallen läßt, oder wenn man den vom zweiten Spiegel reflectirten Strahl durch ein gefärbtes Glas ansieht, wird das Licht bei einer bestimmten Stellung des zweiten Spiegels zum ersten ganz verschwinden, also das Gesichtsfeld dunkel erscheinen. Stellt man die Spiegel so gegen einander, daß ohne dazwischen gebrachte Quarzplatte das Gesichtsfeld verdunkelt ist, so verschwindet beim Einschieben der Quarzplatte die Dunkelheilt und tritt erst wieder ein, nachdem der zweite Spiegel um eine gewisse Anzahl Grade nach rechts oder (je nach dem besonderen Structurverhältnisse des Quarzes) nach links gedreht worden ist. Der Drehungswinkel beträgt für gelbes Licht 23°, für rothes 19°, für violettes 41°, wenn die Quarzplatte 1 Millimeter dick ist. Man kann dies auch so ausdrücken: daß die Polarisationsebene durch eine Quarzplatte von einer bestimmten Dicke um eine für jede Farbe bestimmte Anzahl Grade nach rechts oder links abgeleitet wird. Diese Circularpolarisation (mit welchem Namen man diese Erscheinungen belegt) hat man nun auch bei mehreren organischen Körpern, und zwar sowohl Flüssigkeiten als in Wasser aufgelösten organischen Verbindungen, beobachtet. Da nicht selten Stoffe, welche einander chemisch sehr nahe stehen, z. B. Terpentinöl und Citronenöl oder Auflösungen von Fruchtzucker und Traubenzucker, sich in Bezug auf die Circularpolarisation ganz entgegengesetzt verhalten, indem die eine Flüssigkeit die Polarisationsebene links, die andere rechts dreht, oder bei der einen Substanz der Drehungswinkel größer ist als bei der andern (wenn wir z. B. Auflösungen von Dextrin und Rohrzucker mit einander vergleichen), so ist dieses Verhalten ein ganz vorzügliches Hülfsmittel zur Unterscheidung solcher Stoffe von einander oder zur quantitativen Bestimmung ihrer vorhandenen Menge geworden. Man bedient sich dabei hauptsächlich solcher Polarisationsapparate, wo nicht Spiegel, sondern Kalkspathprismen (Nicol'sche Prismen) angebracht sind, welche vermöge der besonderen Art ihrer Schleifung das durch sie hindurchgehende Licht ähnlich modificiren, wie es durch die Polarisationsspiegel geschieht. Die zu prüfende Flüssigkeit wird in einen an seinen beiden Enden durch eben geschliffene Glasplatten verschlossenen Cylinder gegossen. Durch die Länge des Cylinders ist die Dicke der Flüssigkeitssäule bestimmt, durch welche man hindurchsieht. Dieselbe beträgt bei dem Mitscherlich'schen Apparate 20 Centimeter, bei dem jetzt hauptsächlich benutzten Apparate von Soleil, verbessert von Ventzke (daher Ventzke-Soleil'scher Apparat genannt) nur 10 Centimeter. Beide Apparate, auf deren Construction hier nicht näher eingegangen werden kann, unterscheiden sich besonders dadurch, daß, während bei dem von Mitscherlich die Größe der Drehung der Polarisationsebene gemessen wird, beim Soleil'schen Saccharimeter

(so genannt wegen seiner hauptsächlichsten Anwendung zum Bestimmen des Zuckers in Lösungen) die Dicke einer senkrecht zur Axe geschliffenen Quarzplatte ermittelt wird, deren Circularpolarisation gleich ist derjenigen, welche die zu prüfende Zuckerlösung hervorbringt.

Schließlich ist noch zu erwähnen, daß die Lösungen einiger organischer Stoffe, besonders solcher, welche zu den Farbstoffen gehören, wenn dieselben in einem geeigneten Gefäße vor den Spalt des Spectralapparates gebracht werden, im Spectrum charakteristische dunkle Streifen erzeugen, deren Entstehung unter Umständen zur Nachweisung der betreffenden Körper dienen kann. So lassen sich z. B. auf diesem Wege noch ganz geringe Mengen von Blut nachweisen.

§. 36. Die schon im gewöhnlichen Leben gewürdigte Abhängigkeit der ganzen organischen Schöpfung vom Lichte wird noch bestimmter von der Wissenschaft anerkannt, indem diese nachgewiesen hat, daß viele lebendige Vorgänge und namentlich diejenigen, welche gewissermaßen als Grundlage für alle organischen Stoffbildungen dienen, durch das Licht angeregt und normirt werden. Es wird sich später Gelegenheit finden, auf diese Bedeutung des Lichtes zurückzukommen, wir können uns hier darauf beschränken, einiger durch den Lebensproceß oder gewisse mit ihm in nahem Zusammenhange stehende chemische Vorgänge bewirkter Lichtentwickelungen zu erwähnen.

Sowohl bei Pflanzen wie bei Thieren finden eigenthümliche Lichtentwickelungen statt, welche von den eigentlichen Lebensverrichtungen abhängig sind. Unter den Thieren sind es nur die niederen Klassen, von den Insekten bis zu den Infusorien herunter, wo jenes Phänomen hauptsächlich beobachtet wird. Es scheint ebenso von dem Willen und der Lebensenergie des Thieres, wie von Oxydationsvorgängen abhängig zu sein, welche der Willkür des Thieres theils unterworfen sind, theils durch äußere Bedingungen angeregt oder gehemmt werden können; letzteres namentlich durch zugeführtes oder entzogenes Sauerstoffgas. Das Leuchten des Meeres ist auch hierher zu rechnen, sofern es durch allerlei theils größere, theils mikroskopisch kleine Thiere bedingt wird. Ueber die chemische Natur der Substanzen, von welchen die Phosphorescenz bei leuchtenden Thieren ausgeht, wissen wir bis jetzt noch so gut wie nichts, und ist also auch gar kein Grund vorhanden, Phosphor oder Verbindungen desselben als das eigentliche Agens bei jenen Erscheinungen anzusehen.

An lebenden Pflanzen hat man sowohl ein auf alle Theile derselben sich ausdehnendes, länger andauerndes als ein nur auf die Blüthe beschränktes und kurz vorübergehendes blitzartiges Leuchten beobachtet. Letzteres, an das Hindurchströmen von Elektricität durch den luftleeren Raum erinnernd, beobachtete Schulze an Calendula officinalis, deren Blüthen an mehreren Abenden hintereinander nach vorausgegangenen heißen Sommertagen jene Erscheinung ganz unzweideutig darboten. Durch anhaltende Phosphorescenz ausgezeichnet ist u. a. die Rhizomorpha subterranea, ein in Bergwerksgruben wachsender Pilz, welcher besonders an seinen jüngeren Theilen, und wenn sein Standort mehr feucht und warm ist, leuchtet. In reinem Sauerstoff ist unter sonst gleichen Bedingungen

die Lichtentwickelung lebhafter als in gewöhnlicher Luft, während sie umgekehrt im luftleeren Raume ganz aufhört, so daß also ein wirklicher Oxydationsproceß dabei mitzuwirken scheint.

Das die Fäulniß organischer Körper begleitende oder ihr vorausgehende Leuchten bietet zwei verschiedene Reihen von Erscheinungen oder vielmehr bedingenden Ursachen dar: die eine wird am besten repräsentirt durch das allgemein bekannte Phosphoresciren des weißfaulen Holzes verschiedener Bäume. Feuchtigkeit, ein gewisser Wärmegrad und Luftzutritt wirken hierbei als günstige Bedingungen und gestatten die Vermuthung, daß eine mit Oxydation verbundene Verwesung das eigentliche Agens der Lichtentwickelung sei. Die andere, den Selbstentmischungsproceß organischer Körper begleitende Reihe von Phosphorescenz-Erscheinungen hat mit eigentlichen Oxydationsvorgängen nichts gemein, sondern scheint ohne Mitwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs vor sich zu gehen. Nach allen darüber bekannt gewordenen Beobachtungen ist die Vermuthung gerechtfertigt, daß jede Vibrionen-Gährung oder -Fäulniß in ihrem höchsten Entwickelungsstadium von einem phosphorischen Leuchten begleitet sein könne. Man kann sich willkürlich zu jeder Zeit das Phänomen dadurch verschaffen, daß man hartgekochte Eier, nachdem die Schale zerklopft, aber nicht entfernt ist, in eine mäßig concentrirte Auflösung von Kochsalz legt, so daß sie von der Salzlösung nicht ganz bedeckt werden. Man wird bei Sonnenwärme nach 2—3 Tagen, bei geringerer Temperatur nach längerer Zeit, den nicht vom Salzwasser bedeckten Theil der Eier, auch wohl die ganze Flüssigkeit, namentlich wenn sie bewegt wird, im Dunkeln leuchten sehen. In der Zeit, wo das Leuchten am stärksten stattfand, bemerkte Schulze, dem dieser Versuch nie fehl schlug, die größte Zahl von Vibrionen in dem Salzwasser und auf der Oberfläche der Eier. Mit dem Eintritte der durch Geruch nach Schwefelwasserstoff sich kundgebenden eigentlichen Fäulniß des Eiweißes hörte das Leuchten auf.

Die organische Elementar-Analyse.

§. 37. Von dem Studium der chemischen Natur und physiologischen Beziehung der einzelnen organischen Stoffe ist die Kenntniß der Hülfsmittel, durch welche man ihre elementare Zusammensetzung und die absolute Zahl der einzelnen Atome erfahren hat, unzertrennlich. Es scheint daher angemessen, wenigstens die Principien, worauf jene Untersuchungs-Methoden beruhen, hier kurz auseinander zu setzen.

Da zu den wesentlichsten Bedingungen für die Kenntniß chemischer Verbindungen die Ermittelung ihrer Zusammensetzung gehört und da ferner Kohlenstoff und Wasserstoff die den chemischen Charakter der organischen Verbindungen am meisten bezeichnenden Bestandtheile derselben sind, so sind die Bemühungen der Analytiker hauptsächlich darauf gerichtet gewesen, Methoden zur genauen quantitativen Bestimmung dieser beiden Elemente zu finden, und man kann mit Recht behaupten, daß die er-

reichte Genauigkeit der analytischen Methoden das wesentlichste Förderungsmittel der organischen Chemie ist. Außer der Bestimmung dieser beiden Elemente ist bei der organischen Analyse auch noch diejenige des Stickstoffs, des Schwefels, Phosphors und der Halogene, wo diese vorkommen, auszuführen.

Bei künstlich hergestellten organischen Verbindungen schreitet man in der Regel gleich zur quantitativen Bestimmung, da man die in denselben enthaltenen Elemente kennt. Ist dies jedoch nicht der Fall, so muß der Ermittelung des Mengenverhältnisses eine qualitative Analyse voraufgehen. Zur Ermittelung des Kohlenstoffs glüht man die Substanz mit Kupferoxyd, welches den Kohlenstoff zu Kohlensäure oxydirt, deren Gegenwart am besten durch die in Kalkwasser hervorgebrachte Trübung erkannt wird. Aehnlich dem Kohlenstoff wird der Wasserstoff durch Kupferoxyd zu Wasser oxydirt, welches sich, wenn man die gut getrocknete Substanz mit Kupferoxyd in einem Glasrohre glüht, in den kälteren Theilen des Rohres absetzt. Zur Nachweisung des Stickstoffs glüht man die Substanz mit Natronkalk, wobei sich Ammoniak entwickelt (s. weiter unten), erkennbar an den weißen Nebeln, welche sich bilden, wenn man in die sich entwickelnden Dämpfe einen mit Salzsäure angefeuchteten Glasstab hält. Schmilzt man die zu untersuchende Substanz mit einem Gemenge von Salpeter und kohlensaurem Kalium zusammen bis aller Kohlenstoff verbrannt ist, so finden sich in der Schmelze Schwefelsäure resp. Phosphorsäure, wenn Schwefel oder Phosphor zugegen waren. Die Halogene lassen sich häufig nicht in der wässrigen Lösung der Substanz nachweisen. Dann glüht man dieselben am besten mit reinem Aetzkalk, löst in Salpetersäure und fügt eine Lösung von salpetersaurem Silber hinzu; ein weißer oder gelblicher käsiger Niederschlag zeigt die Gegenwart von Chlor, Jod oder Brom an, die dann auf gewöhnlichem Wege von einander unterschieden werden. Andere Elemente finden sich in der beim Verbrennen nachbleibenden Asche. Eine Methode zur directen Nachweisung des Sauerstoffs giebt es bis jetzt nicht.

Nachdem nun so die Anwesenheit der einzelnen Elemente in der zu untersuchenden Substanz festgestellt ist, schreitet man zur quantitativen Bestimmung derselben. Den Kohlenstoff und Wasserstoff findet man dadurch, daß man eine sorgfältig getrocknete und abgewogene Menge der Substanz vollständig verbrennt und die Verbrennungsprodukte in geeigneten Apparaten, welche ihre Isolirung und Abwägung gestatten, auffängt. Das Verbrennungsprodukt des Kohlenstoffs ist Kohlensäure, dasjenige des Wasserstoffs Wasser. Da man deren Zusammensetzung genau kennt, so kann man aus den gefundenen Mengen derselben den Kohlenstoff und Wasserstoff der organischen Substanz leicht berechnen. In 100 Theilen Kohlensäure sind 27,273 Kohlenstoff, in 100 Theilen Wasser 11,111 Wasserstoff enthalten. Die Verbrennung geschieht in einem etwa 2 Fuß langen und $^1/_3$ bis $^1/_2$ Zoll weiten Rohre von schwer schmelzbarem Glase. In diesem Rohre befindet sich an einem Ende die zu analysirende Substanz entweder mit Kupferoxyd innig gemengt oder in einem kleinen Schiffchen von Porzellan oder Platin (Flüssigkeiten schmilzt

man in kleine Glaskügelchen ein); der andere Theil des Rohres ist mit reinem Kupferoxyd gefüllt. Dasjenige Ende des Rohres, in dessen Nähe sich die Substanz befindet, steht mit einem Gasometer in Verbindung, aus dem ein ganz trocknes und kohlensäurefreies Gemisch von Sauerstoff und atmosphärischer Luft in langsamem Strome durch das Rohr geleitet werden kann. Das andere Ende ist durch einen durchbohrten Kork mit Glasrohr in freier, aber nach außen hin luftdicht abgeschlossener Communication mit einem vor Beginn des Versuches genau gewogenen, entweder geraden oder Uförmigen Rohre, worin sich entwässertes Chlorcalcium befindet. An dieses Rohr schließt sich in freier, aber mittelst eines Kautschukrohres nach außen hin luftdicht abgesperrter Communication ein aus etwa 5 durch enge Röhren mit einander verbundenen Kugeln bestehender gläserner Apparat an, welcher mit Kalilauge zum Theil gefüllt und gleichfalls genau abgewogen ist. Bevor die Substanz in das Glasrohr gebracht wird, muß das in demselben befindliche Kupferoxyd durch Ausglühen vollständig entwässert sein. Die Verbrennungsoperation beginnt damit, daß man das dem Chlorcalciumrohre zugekehrte Ende des Verbrennungsrohres, worin sich das reine Kupferoxyd befindet, durch darunter gelegte glühende Kohlen, oder am besten in einem zu diesem Zwecke construirten Gasofen bis zum Glühen erhitzt. Dieses Glühen setzt man allmälig nach dem andern Ende des Verbrennungsrohres hin fort, in dem sich die zu analysirende Substanz befindet, deren vollständigere Verbrennung durch aus dem Gasometer eingeleitetes Sauerstoffgas befördert wird. Das hierbei gebildete Wasser verdichtet sich und wird vollständig absorbirt in dem Chlorcalciumrohre, während die Kohlensäure durch das Chlorcalcium unabsorbirt hindurch zur Kalilauge gelangt, von welcher sie, wenn die Gasentwickelung nicht zu rasch geschieht, zurückgehalten und gebunden wird. Durch die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres erfährt man also die Menge des durch die Verbrennung des Wasserstoffs neugebildeten Wassers, durch die Gewichtsvermehrung des Kaliapparates die der Kohlensäure. Neben allen übrigen Bedingungen, welche zur Erreichung eines richtigen Resultates erfüllt werden müssen, ist es vor allen Dingen nöthig, dafür zu sorgen, daß die der Verbrennungsoperation zu unterwerfende Substanz vollkommen rein und namentlich gehörig ausgetrocknet sei. Hat man aus dem durch die Verbrennung neu gebildeten Wasser und der Kohlensäure die Wasserstoff- und Kohlenstoffmenge erfahren, so muß die Summe von beiden dem Gewichte der verbrannten Substanz entsprechen, sofern diese nur aus Wasserstoff und Kohlenstoff zusammengesetzt war. Enthielt sie außerdem noch Sauerstoff, so wird dieser durch den Verlust gefunden: er wird nämlich genau soviel betragen, wie das Gewicht, welches man bekommt, wenn man die Summe des gefundenen Kohlenstoffs und Wasserstoffs von dem Gesammtgewichte der organischen Substanz abzieht. Wir wollen beispielsweise annehmen, es liege uns die Analyse des Rohrzuckers vor: 0,650 Grm. des bei 110° C. getrockneten Zuckers lieferten durch Verbrennung mit Kupferoxyd 0,3762 Grm. Wasser, entsprechend 0,0418 Wasserstoff und 1,0036 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,2737 Kohlen-

stoff. Die Summe des Kohlenstoffs und Wasserstoffs beträgt also 0,3155 Grm. Es bleibt demnach für den Sauerstoff übrig 0,3345 Grm., da der Zucker keine Bestandtheile weiter enthält als Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Nach Procenten berechnet sich aus jenen Zahlen die elementare Zusammensetzung des Zuckers zu

42,108	Kohlenstoff
6,431	Wasserstoff
51,461	Sauerstoff
100,000.	

§. 38. Die Bestimmung des Stickstoffgehaltes geschieht auf zweifache Weise, und zwar stets mit einer besondern Menge der zu analysirenden Substanz. Bei der einen Methode kommt auch eine Verbrennungsoperation mittelst Kupferoxyd und metallischem Kupfer in Anwendung, welche so geleitet ist, daß der Stickstoff vollständig Gasgestalt annimmt, und in dieser Form wird dann sein Volumen gemessen. Dazu ist es nöthig, daß vor Beginn des eigentlichen Versuchs alle in dem Verbrennungsrohre und in den damit in Verbindung stehenden Apparaten enthalten gewesene Luft durch Kohlensäure verdrängt war und nach beendigter Verbrennung noch Kohlensäure durch den Apparat hindurch nach dem Gasrecipienten hingetrieben werde, in welchem letzteren sich, da die Kohlensäure durch Kalilauge absorbirt wird, das reine Stickstoffgas ansammelt. Durch eine einfache Rechnung findet man, welchen Raum das gemessene Stickstoffquantum bei 0° und dem mittleren Barometerstande einnehmen würde, und berechnet daraus das Gewicht auf Grund der für diese Verhältnisse bekannten Zahlen: 1000 Cubikcentimeter Stickstoff wiegen nämlich bei 0° und 760 Millimeter Barometerstand 1,25456 Gramm.

Die andere Methode nimmt unsere Beachtung um so mehr in Anspruch, als ihre Ausführung nicht nur einen geringeren Grad von Gewandtheit in derartigen chemischen Operationen erfordert, sondern namentlich auch weil sie sich zur Untersuchung landwirthschaftlich wichtiger Gegenstände, als Ackererden, Düngerarten, Culturgewächse, besser eignet als die zuerst erwähnte. Sie beruht auf dem Umstande, daß, wenn brennbare stickstoffhaltige Verbindungen mit Kali- oder Natronhydrat zusammen geglüht werden, der sämmtliche Stickstoff der Substanz die Gestalt von Ammoniak annimmt, während gleichzeitig keine andern Produkte entstehen, welche der quantitativen Bestimmung des so entstandenen Ammoniaks hinderlich wären. Zum Verständniß des Processes ist es nöthig, noch Folgendes zu bemerken: Werden organische Substanzen mit den Hydroxyden der Alkalimetalle geglüht, so oxydirt der Sauerstoff der letzteren den Kohlenstoff der ersteren zu Kohlensäure, während der Wasserstoff der Hydroxyde frei wird. Enthält die Verbindung zugleich Stickstoff, so verbindet sich dieser mit so viel Wasserstoff in dessen Freiwerdungs-Momente, als nöthig ist, um Ammoniak zu bilden, welches letztere dann zugleich mit dem überschüssigen Wasserstoff entweicht. Ist nicht die genügende Menge Alkali vorhanden, so verbindet sich ein Theil des Stick-

stoffs mit dem Kohlenstoff zu Cyan. Es muß daher stets für einen Ueberschuß an Kali- oder Natronhydrat gesorgt und darauf Bedacht genommen werden, daß die organischen Stoffe in der Hitze dampfförmige Zersetzungsprodukte liefern, welche nicht unverbrannt entweichen dürfen, weshalb der Proceß auch wie bei der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung in einem gläsernen Verbrennungsrohre vorgenommen wird, in welchem jene Dämpfe Gelegenheit haben, ehe sie entweichen, über eine hinreichende Menge Alkalihydrats, welches in dem vorderen Theile des Verbrennungsrohres glühend erhalten wird, hinwegzugehen und damit in gehörig innige Berührung zu kommen. Je vollständiger dieser Bedingung entsprochen wird, um so geringer ist die Menge von brenzlichen Dämpfen, welche das entweichende Wasserstoff- und Ammoniakgas begleiten und sich in der mit dem Verbrennungsrohre verbundenen Vorlage verdichten. Diese Vorlage besteht aus einem ähnlichen Kugelapparate, wie er zur Absorption der Kohlensäure bei der Kohlenstoffbestimmung dient. Er ist mit wässriger Salzsäure gefüllt, welche letztere, wenn die Dämpfe nicht zu stürmisch hindurchgehen, alles Ammoniak zurückhält: es bildet sich also eine Auflösung von Salmiak (Chlorammonium) neben überschüssig bleibender Salzsäure. Anstatt reinen Kali- oder Natronhydrats bedient man sich aus verschiedenen praktischen Gründen stets eines Gemisches von Natronhydrat mit Aetzkalk, des sogenannten Natronkalks, zur Füllung des an einem Ende in eine zugeschmolzene Spitze auslaufenden Verbrennungsrohres. Letzteres wird an seinem hinteren Ende mit reinem Natronkalk gefüllt, darauf schüttet man die innig mit Natronkalk gemischte fein zerriebene Substanz und füllt dann das Rohr mit reinem Natronkalk vollends an. Nach beendigter Verbrennung wird der Inhalt der Vorlage in eine Porzellanschale gespült, mit überschüssigem Platinchlorid versetzt und zur Trockne eingedampft, bis das Wasser und die überschüssige Salzsäure verflüchtigt sind. In dem so gewonnenen Rückstande ist der Salmiak an Platinchlorid gebunden als sogenannter Platinsalmiak ($PtCl_4 + 2\,NH_4Cl$) und das überschüssige Platinchlorid enthalten. Der Platinsalmiak ist in absolutem Alkohol, besonders wenn derselbe zugleich Aether enthält, unlöslich, das Platinchlorid dagegen löslich. Man behandelt daher jenen Rückstand mit einem Gemisch von Alkohol und Aether, spült das Ganze auf ein vorher bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht dasselbe nebst seinem Inhalte mit dem Alkoholgemische aus, bis alles Platinchlorid entfernt ist, und erfährt dann dadurch, daß man das Filter mit dem Platinsalmiak bei 100° trocknet und abwägt, das Gewicht des letzteren durch Abzug des Filtergewichtes. 100 Theile Platinsalmiak enthalten 6,28 Theile Stickstoff. Durch Glühen wird der Platinsalmiak zerstört, so daß reines metallisches Platin übrig bleibt, von welchem 100 Gewichtstheile 14,25 Stickstoff entsprechen. Schneller noch ermittelt man die Menge des durch die Verbrennung gebildeten Ammoniaks auf maßanalytischem Wege.

Handelt es sich nicht nur um die Bestimmung der Stickstoffmenge in einer organischen Verbindung oder in einem Gemische, sondern soll auch der procentische Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff

ermittelt werden, so werden die beiden ersteren durch eine besondere Verbrennung mit Kupferoxyd gefunden, der Sauerstoff aus dem Verluste berechnet; letzteres natürlich nur, wenn keine sonstigen Elementarbestandtheile vorhanden sind. Die Gegenwart solcher macht entweder eine besondere quantitative Nachweisung derselben nöthig, oder man muß auf die Feststellung der in der organischen Substanz enthaltenen Sauerstoffmenge ganz verzichten.

§. 39. Die Bestimmung der Halogene (Chlor, Jod, Brom) erfordert meistens eine vollständige Zerstörung der organischen Substanz, bevor dieselben mit salpetersaurem Silber gefällt werden können. Man wendet zwei verschiedene Methoden an. Die erste besteht darin, daß man die betreffende Substanz bis zur vollständigen Zerstörung in einem Verbrennungsrohre mit reinem gebrannten Kalk glüht, den Rückstand in verdünnter Salpetersäure löst und mit salpetersaurem Silber fällt. Da die Menge der Flüssigkeit hierbei eine sehr große ist, wendet man vortheilhafter die andere Methode an, welche sich auf die Zerstörbarkeit der organischen Substanzen durch starke Salpetersäure bei erhöhter Temperatur gründet. Man bringt zu dem Zwecke die in kleinen leicht zerbrechlichen Glaskügelchen eingeschlossene Substanz in ein weiteres starkwandiges Rohr, welches eine hinreichende Menge Salpetersäure (am besten rauchende) und salpetersaures Silber enthält, schmilzt das Rohr so zu, daß das eine Ende ein dickwandiges Capillarrohr bildet und erhitzt nun in einem eisernen Rohre, das sich in einem Kasten von starkem Eisenblech befindet, längere Zeit auf 180—200°. Da hierbei leicht das Rohr explodiren kann, so muß der Kasten so gestellt sein, daß die etwa herausfliegenden Trümmer auf eine nahe Wand treffen. Nach dem Abkühlen wird der Inhalt des Glasrohres mit Wasser verdünnt und das nicht gelöste auf einem Filter gesammelt und gewogen.

Der etwa in einer Verbindung enthaltene Schwefel wird bei der zuletzt beschriebenen Operation häufig schon zu Schwefelsäure oxydirt, die sich dann in dem Filtrate findet und mit Chlorbaryumlösung gefällt werden kann. Soll der Schwefel direct bestimmt werden, so schmilzt man die zu untersuchende Substanz bis zur vollständigen Zerstörung mit einem Gemische von Salpeter und kohlensaurem Alkali und bestimmt in der Schmelze auf gewöhnliche Weise die gebildete Schwefelsäure. In derselben Weise verfährt man bei der Bestimmung des Phosphors, Arsens und der Metalle, von denen die beiden ersteren sich als Säuren, die letzteren als Oxyde oder salpetersaure Salze in der Schmelze finden.

§. 40. Feststellung der Formel für organische Verbindungen. Durch die Elementaranalyse erfahren wir nur die procentische Zusammensetzung einer Verbindung, und es handelt sich nun darum, die derselben zukommende Formel zu finden. Eine solche, welche die relative Zahl der einzelnen Atome ausdrückt, wird leicht gefunden, wenn wir die erhaltenen Zahlen durch die Atomgewichte der betreffenden Elemente dividiren. So ergiebt uns z. B. die Analyse für die reine Essigsäure die Zusammensetzung:

Kohlenstoff	. . .	39,82
Wasserstoff	. . .	6,75
Sauerstoff	. . .	53,43
		100,00

Dividiren wir auf die angegebene Weise, so erhalten wir:

$$\text{für den Kohlenstoff } \frac{39,82}{12} = 3,318$$

$$\text{für den Wasserstoff } \frac{6,75}{1} = 6,750$$

$$\text{für den Sauerstoff } \frac{53,43}{16} = 3,339$$

Diese Zahlen verhalten sich fast genau wie 1 : 2 : 1, sodaß wir hiernach der Essigsäure die Formel CH_2O geben würden. Daß die Zahlen nicht absolut genau stimmen, hat seinen Grund in unvermeidlichen Fehlern, die sehr unbedeutend sind, was wir leicht erkennen, wenn wir neben die gefundenen Zahlen die nach der aufgestellten Formel berechneten setzen:

	gefunden	berechnet
C . . .	39,82	40,00
H . . .	6,75	6,67
O . . .	53,43	53,33
	100,00	100,00

Statt der Formel CH_2O können wir nun aber auch $C_2H_4O_2$, $C_3H_6O_3$, $C_6H_{12}O_6$ u. s. w. schreiben, so daß wir jetzt noch zu untersuchen haben, welche von diesen Formeln die der Essigsäure zukommende ist. Um dies mit Sicherheit entscheiden zu können, ist eine Bestimmung des Molekulargewichts nothwendig. Am leichtesten läßt sich diese an organischen Säuren ausführen. Die Essigsäure z. B. ist eine einbasische Säure, d. h. es wird ein Wasserstoffatom in ihr durch ein Metall vertreten. Bestimmen wir nun die Menge dieses letzteren in einem essigsauren Salze, so berechnet sich daraus leicht das Molekulargewicht. So enthält das essigsaure Silber 35,3 organische Substanz und 64,7 Silber. Da nun das Atomgewicht des Silbers = 108 ist, so finden wir aus der Gleichung: $64,7 : 35,3 = 100 : x$ die Zahl 59, zu der wir noch das Gewicht für ein Wasserstoffatom, welches die freie Essigsäure mehr enthält, hinzurechnen müssen. Das Molekulargewicht der Essigsäure ist also = 60, und da die Verbindung CH_2O nur ein solches von 30 hat, so muß diese Formel für die Essigsäure verdoppelt werden. Für alle ohne Zersetzung flüchtigen Verbindungen findet man das Molekulargewicht aus der Dampfdichte (vgl. Bd. I., pag. 10). Der Dampf der Essigsäure hat das spec. Gew. 2,08; dies mit der constanten Zahl 28,9 multiplicirt, giebt 60,1 als das Molekulargewicht der Essigsäure, welcher also die Formel $C_2H_4O_2$ zukommt.

§. 41. Bei der Vergleichung der organischen Verbindungen unter einander läßt sich ein Unterschied erkennen in Bezug auf den mehr oder minder ausgeprägten organischen Charakter oder den relativen Abstand, in welchem sie sich von der chemischen Natur der unorganischen Stoffe entfernen. Wir können diesen Abstand nicht genau, in sehr vielen Fällen nicht einmal annähernd, ermessen; mögen wir nun zur Vergleichung den rein chemischen oder den physiologischen Maßstab anlegen, und für den ersteren irgend eine Theorie über die Constitution der organischen Stoffe in Anwendung bringen, oder von einer solchen hypothetischen Grundlage ganz absehen. Es möchte daher auch wohl sehr vermessen sein, von den ersten Anfängen organisch-chemischer Bildungen an eine ununterbrochene Reihenfolge immer höherer Entwickelungen, eine einzige aufsteigende Leiter, nachweisen zu wollen. In den meisten Fällen müssen wir uns mit einer mehr allgemeinen, relativen Schätzung begnügen und können hierbei vorzüglich die absolute Zahl der Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atome in den der Vergleichung unterworfenen Verbindungen als Anhalt benutzen. In wie weit die Stickstoffatome dabei mit concurriren und der Sauerstoff vielleicht in Abrechnung zu bringen ist, muß der weiteren Entwickelung unserer Einsicht in die Natur der organischen Stoffe anheim gegeben werden.

Der aufsteigenden Leiter entspricht als Gegensatz eine absteigende, auf welcher also die organischen Stoffe sich rückwärts nach den Anfängen organischer Bildung hin metamorphosiren. Beiderlei Richtungen finden wir in den lebenden Organismen vertreten, die erstere vorwaltend in den Pflanzen, die andere im thierischen Körper. Obschon directe Beobachtungen darüber mangeln, so ist doch höchst wahrscheinlich, daß nur durch stufenweise, wenn auch noch so rasch vor sich gehende Umwandlung das in der Pflanze verarbeitete unorganische Material den höchsten chemischen Entwickelungsformen entgegengeführt wird. Wenn wir auch die näheren Vorgänge, durch welche die organischen Verbindungen in Pflanzen und Thieren gebildet werden, noch sehr wenig kennen, so wissen wir doch so viel, daß die Umwandlung unorganischer Stoffe in organische Substanz nur im Pflanzenkörper stattfindet, und zwar unter Mitwirkung von Licht und Wärme. Aus Kohlensäure, Wasser und Ammoniak baut sich der ganze Organismus der Pflanzen auf, indem Sauerstoff abgeschieden wird unter Bindung von Wärme — es findet in den Pflanzen eine fortwährende Desoxydation statt, von welcher besonders die Kohlensäure afficirt wird, deren Kohlenstoff sich mit den Elementen des Wassers verbindet und so dem Zellstoffe als Material für den Aufbau des Pflanzenkörpers seine Entstehung giebt. Dabei ist die Mitwirkung unorganischer Stoffe nothwendig, wenn wir auch die Bedeutung jedes einzelnen dieser aschegebenden Bestandtheile noch nicht ermessen können. — Die in den Pflanzen zubereiteten organischen Stoffe, welche der Thierkörper als Nahrungsmittel in sich aufnimmt, erfahren zum Theil schon im Magen und Darmkanal, vorzüglich aber im Blute Umwandlungen, welche man fast nur als rückwärtsschreitende Metamorphosen anzusehen hat. Wenn auch einige Bestandtheile der Nahrung zuerst dem Körper

vollständig assimilirt werden, ohne ihren chemischen Charakter wesentlich zu verändern, z. B. die eiweißartigen (sogenannten Proteïn-) Stoffe, andere sogar durch Umsetzung ihrer Elemente Verbindungen höheren Ranges liefern, z. B. der in Wachs oder Fett übergehende Zucker; so werden doch diese dem Organismus assimilirten Substanzen wieder in die Blutcirculation übergeführt und unterliegen hier dem zerstörenden Einflusse des in dem arteriellen Blute enthaltenen Sauerstoffs, so daß sie zuletzt als Kohlensäure, Wasser und Ammoniak aus dem Organismus wieder ausgeschieden werden. So wird das, was in der Pflanze durch das Licht unter Wärmebindung und Abscheidung von Sauerstoff geschaffen wurde, im Thierkörper durch Aufnahme von Sauerstoff unter Freiwerden von Wärme wieder zerstört und in unorganische Verbindungsform übergeführt; — Pflanze und Thier stehen sich gegenüber, eins ist aber bedingt durch das andere.

Was nun schließlich die Reihenfolge betrifft, in welcher die einzelnen organischen Verbindungen zu betrachten sind, so ergiebt sich diese am einfachsten aus den homologen Reihen, deren einzelne Glieder zweckmäßig nach aufsteigendem Kohlenstoffgehalte geordnet werden. Verbindungen, deren Constitution noch nicht bekannt ist, werden nach ihren chemisch-physikalischen oder auch wohl physiologischen Aehnlichkeiten in einzelne Gruppen vereinigt.

Specielle organische Chemie.

I. Sumpfgas-Derivate (Fettkörper).

Erste Gruppe.

1. Kohlenwasserstoffe der Reihe $C_n H_{2n+2}$ (Sumpfgasreihe).

§. 42. Diese Reihe verdankt ihren Namen dem Sumpfgas, einer gesättigten Verbindung von einem Kohlenstoffatom mit vier Atomen Wasserstoff. Die übrigen Glieder dieser Reihe leiten sich insofern vom Sumpfgas ab, als das nächstfolgende immer den Atomcomplex CH_2 mehr enthält als das vorhergehende. Alle sind anzusehen als die Wasserstoffverbindungen einwerthiger Radikale nach der allgemeinen Formel $C_n H_{2n+1}$ und liefern in ihren Derivaten wieder verschiedene andere homologe Reihen. Von den Kohlenwasserstoffen sind nur einige wenige geeignet, unser Interesse in Anspruch zu nehmen, dagegen finden wir unter ihren Derivaten mehrere von so hervorragender Bedeutung, daß wir ihnen eine eingehendere Betrachtung widmen müssen. Unter den ersteren ist vor allem das niedrigste Glied der ganzen Reihe hervorzuheben:

Das Sumpfgas (Grubengas, Methylwasserstoff, Methan) $CH_4 = CH_3 H$. Dasselbe bildet sich bei vielen Zersetzungen organischer Körper durch Hitze oder Fäulniß, besonders wenn letztere unter Wasser stattfindet; daher bestehen die aus sumpfigem Wasser aufsteigenden Gasblasen aus dieser Verbindung. An manchen Orten strömt es aus der Erde (Baku); in Steinkohlengruben sammelt es sich ebenfalls häufig an und giebt, da es mit atmosphärischer Luft gemischt und entzündet explodirt, Veranlassung zu den schlagenden Wettern. Ferner bildet es sich in großer Menge bei der trocknen Destillation der Steinkohlen und vieler organischer Körper, so daß es den Hauptbestandtheil des Leuchtgases ausmacht. Aus kohlenstoffreicheren Gasen, z. B. dem Aethylen, $C_2 H_4$, entsteht es, wenn diese durch glühende Röhren geleitet werden ($C_2 H_4 = CH_4 + C$); es wird dabei also Kohlenstoff abgeschieden.

Endlich wird es erhalten durch Erhitzen eines Gemenges von essigsaurem Natrium mit Natronkalk.

Das Sumpfgas ist im reinen Zustande ein farb- und geruchloses, bisher noch nicht zu einer Flüssigkeit verdichtetes Gas von 0,5538 spec. Gew. In Wasser ist es nur sehr wenig löslich. Mit atmosphärischer Luft gemischt giebt es ein explosives Gemenge; die Explosion ist nach Davy am heftigsten, wenn 1 Th. mit 7 bis 8 Vol. Luft gemischt ist, sie tritt nicht mehr ein, wenn die Menge der Luft 1 bis 4 oder über 14 Vol. beträgt. Mit Chlor gemengt dem Lichte ausgesetzt explodirt es ebenfalls heftig; im Dunkeln wirkt Chlor substituirend darauf ein. Durch eine weißglühende Röhre geleitet, wird es in sich abscheidende Kohle und Wasserstoff zerlegt. Eingeathmet wirkt es nicht giftig (d. h. so lange es nicht an der nöthigen Menge Sauerstoff fehlt), es müssen daher die giftigen Wirkungen des Leuchtgases anderen diesem beigemischten Gasen zugeschrieben werden.

§. 43. Dem Methylwasserstoff steht zunächst der Aethylwasserstoff, $C_2 H_6$, der sich bei der Zersetzung einer concentrirten Lösung von essigsaurem Natrium durch den galvanischen Strom bildet. Ein noch nicht condensirtes Gas, Propylwasserstoff, $C_3 H_8$, sowie Butylwasserstoff, $C_4 H_{10}$, sind bei gewöhnlicher Temperatur noch gasförmig, während die bekannten isomeren Amylwasserstoffe, $C_5 H_{12}$, flüssig sind. Diese sowie die übrigen dieser Reihe angehörenden Kohlenwasserstoffe finden sich in mehr oder weniger großer Menge in dem rohen amerikanischen Petroleum sowie den früher viel zu Beleuchtungszwecken angewandten Stoffen, die, wie Solaröl, Photogen 2c., durch trockne Destillation von Holz, Steinkohlen, Torf 2c. erhalten wurden, und können aus diesen durch fractionirte Destillation gewonnen werden. Da sie keine Bedeutung für uns haben, führen wir nur ihre Namen auf:

Hexylwasserstoff	$C_6 H_{14}$	siedet bei	68°	spec. Gew.	= 0,669
Heptylwasserstoff	$C_7 H_{16}$	„ „	90—92°	„ „	= 0,699
Octylwasserstoff	$C_8 H_{18}$	„ „	119—120°	„ „	= 0,726
Nonylwasserstoff	$C_9 H_{20}$	„ „	136—138°	„ „	= 0,741
Decatylwasserstoff	$C_{10} H_{22}$	„ „	158—162°	„ „	= 0,757
Undecylwasserstoff	$C_{11} H_{24}$	„ „	180—182°	„ „	= 0,766
Laurylwasserstoff	$C_{12} H_{26}$	„ „	198—200°	„ „	= 0,778
Cocinylwasserstoff	$C_{13} H_{28}$	„ „	218—220°	„ „	= 0,796
Myristylwasserstoff	$C_{14} H_{30}$	„ „	236—240°	„ „	= 0,809
Benylwasserstoff	$C_{15} H_{32}$	„ „	258—262°	„ „	= 0,825
Palmitylwasserstoff	$C_{16} H_{34}$	„ „	280°	„ „	?

Werden die bei über 300° siedenden Theile des Petroleums oder der bei der trocknen Destillation von Holz, Torf 2c. erhaltenen sogenannten Theeröle einem Reinigungsprocesse unterworfen, so liefern sie das als Material zur Kerzenfabrikation geschätzte Paraffin, eine farblose durchscheinende Masse, welche wir als keine reine Verbindung, sondern als ein Gemisch höher siedender Kohlenwasserstoffe anzusehen haben, welche selbst noch nicht konnten isolirt werden. Das Mengenverhältniß der einzelnen Kohlenwasserstoffe in dem Paraffin muß ein wechselndes sein,

denn der Schmelzpunkt des käuflichen schwankt zwischen 45° und 65°. Eine dem Paraffin im Aeußern ähnliche Masse, das Melen $C_{30} H_{60}$, wird aus dem Wachs erhalten; wie aber schon die Formel zeigt, gehört es nicht in diese Reihe.

2. Alkohole der Reihe $C_n H_{2n+2} O$.

§. 44. Mit dem Namen Alkohol bezeichnet man eine ganze Reihe von Verbindungen, welche sich dem bekannten Weingeist analog verhalten, sowohl in Bezug auf ihre Zusammensetzung als auch auf ihre Eigenschaften und Derivate. Alle Alkohole leiten sich von Kohlenwasserstoffen ab, aus denen sie sich bilden durch Ersetzung eines oder mehrerer Wasserstoffatome durch die Gruppe HO (Hydroxyl). Betrachten wir die Kohlenwasserstoffe als die Wasserstoffverbindungen von Radikalen, so sind die Alkohole die Hydroxyde dieser Radikale. Je nach der Werthigkeit der Radikale und der dadurch bedingten Anzahl der Hydroxylgruppen in den Alkoholen werden sie als ein- und mehratomige, auch wohl als ein- und mehrsäurige Alkohole bezeichnet. Von den Kohlenwasserstoffen mit drei und mehr Kohlenstoffatomen leiten sich verschiedene isomere Alkohole ab; dieselben werden als primäre, secundäre und tertiäre bezeichnet, jedoch ist ein näheres Eingehen auf diese Verhältnisse für unsern Zweck überflüssig.

Die in diese Reihe gehörenden Alkohole sind einatomig. Oxydationseinwirkungen ausgesetzt, verlieren sie zuerst zwei Atome Wasserstoff und gehen in Aldehyde von der allgemeinen Formel $C_n H_{2n} O$ über. Letztere verwandeln sich durch Aufnahme von 1 At. Sauerstoff in Säuren von der Formel $C_n H_{2n} O_2$. Mit Säuren (unorganischen und organischen) bilden die Alkohole unter Wasseraustritt zusammengesetzte Aether. Beim Erwärmen der Alkohole mit Schwefelsäure entstehen die entsprechenden Aether, welche anzusehen sind als zwei durch ein Sauerstoffatom zusammengehaltene einwerthige Radikale. Weiteres über diese Verbindungen wird bei den Derivaten der einzelnen Alkohole zu erörtern sein.

Methylalkohol, Holzgeist, $CH_4 O = CH_3 HO$.

§. 45. Derselbe findet sich in dem wässrigen Theile der Produkte der trocknen Destillation des Holzes und anderer cellulosereicher organischer Körper, ist besonders neben Essigsäure, brenzlichen Oelen, Aceton rc. im Holzessig enthalten. Seine Menge beträgt noch nicht 1 Proc. vom Gewichte des der Destillation unterworfenen Holzes. Die Darstellung des Holzgeistes aus dem Holzessig geschieht, indem man von letzterem $^1/_{10}$ über gebranntem Kalk abdestillirt und das Destillat verschiedene Male über gebranntem Kalk rectificirt. Zur vollständigen Reinigung vermischt man die rectificirte Flüssigkeit mit Chlorcalcium, von welchem der Holz-

geist so gebunden wird, daß man von dem Gemisch die übrigen Beimengungen abdestilliren kann, ohne daß die Verbindung von Holzgeist mit Chlorcalcium zersetzt wird. Aus dieser Verbindung wird der Holzgeist durch Wasser abgeschieden und dann abdestillirt. Das ätherische Oel der Gaultheria procumbens, das Wintergrünöl, ist der Methyläther der Salicylsäure; wird es mit Kalilauge destillirt, so entweicht Holzgeist mit den Wasserdämpfen und salicylsaures Kalium bleibt zurück. Den ganz reinen Methylalkohol erhält man in ähnlicher Weise aus dem krystallisirenden Oxalsäure-Methyläther. Der Holzgeist ist eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit, deren Geruch an Weingeist erinnert, mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniß mischbar, von 0,798 spec. Gew., siedet bei 65°, dient als Lösungsmittel für fette und ätherische Oele, viele Harze und einige Salze und ist ähnlich wie Weingeist brennbar. Er wird mit zur Fabrikation von Anilinfarben benutzt. Kalium und Natrium geben unter Wasserstoffentwickelung, wie mit allen Alkoholen, feste Verbindungen, in denen der Hydroxylwasserstoff durch das Metall ersetzt ist, $CH_3 . OK$ und $CH_3 . ONa$, Kalium- und Natriummethylat.

§. 46. Derivate des Methylalkohols. Die Derivate sowohl wie die Substitutionsprodukte, welche das Sumpfgas sowie der Methylalkohol liefern, sind äußerst zahlreich; wir können hier nur die wichtigsten derselben anführen, da auch nur eine Aufzählung aller bekannten Verbindungen weit über die Grenzen des uns gesteckten Zieles hinausgehen würde. Außerdem haben dieselben die größte Aehnlichkeit mit den entsprechenden Aethylverbindungen, so daß alles später über diese weit wichtigeren Verbindungen zu Sagende auch auf die Methylverbindungen Anwendung findet.

Wirkt Chlor auf Sumpfgas oder Salzsäure auf Methylalkohol ein, so bildet sich Chlormethyl, $CH_3 Cl$, aus dem durch weitere Einwirkung von Chlor Methylenchlorid, $CH_2 Cl_2$, entsteht. Wird dieses letztere weiter mit Chlor behandelt, so wird noch ein drittes Wasserstoffatom durch Chlor ersetzt; die so entstandene Verbindung ist das allbekannte Chloroform, $CHCl_3$. Seine Bildung geschieht auf verschiedene Weise. Es wird gewöhnlich dargestellt durch Erwärmen eines Gemisches von 3 Theilen Aethylalkohol, 100 Theilen Wasser und 50 Theilen Chlorkalk; das aus dem Destillate durch Wasser gefällte Chloroform wird über Chlorcalcium entwässert und über concentrirter Schwefelsäure rectificirt. Es ist eine farblose, ätherisch und dabei süßlich riechende Flüssigkeit, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, von 1,48 spec. Gew., siedet bei 62°. Der Eigenschaft seines Dampfes, Gefühl- und Bewußtlosigkeit hervorzurufen, verdankt es seine ausgedehnte Anwendung in der Chirurgie. In der analytischen Chemie benutzt man es zur Entdeckung von Jod, welches es mit blaurother Farbe auflöst. Mit weingeistiger Kalilösung giebt es ameisensaures Kalium und Chlorkalium. Außer Jod löst es Schwefel, Phosphor, Harze, Kautschuk, Fette, Alkaloïde 2c. auf. Mit Chlor im directen Sonnenlichte behandelt giebt es Tetrachlorkohlenstoff, indem nun auch das letzte Wasserstoffatom

durch Chlor substituirt wird. — Ebenso zusammengesetzte Verbindungen geben Brom und Jod mit Methyl.

Der Methyläther, $(CH_3)_2O$, bildet sich nur schwierig beim Behandeln von Methylalkohol mit Schwefelsäure (s. Aethyläther); derselbe ist ein farbloses, ätherartig riechendes Gas, welches sich bei — 21° zu einer Flüssigkeit condensiren läßt und in Wasser, noch mehr in Alkohol und Aether löslich ist. Die zusammengesetzten Aether verhalten sich wie die entsprechenden Aethylverbindungen.

§. 47. Eine besondere Klasse von Verbindungen verdient hier noch Erwähnung, es sind die sogenannten Amine. Dieselben sind anzusehen als Ammoniak, NH_3, in dem 1, 2 oder alle drei Wasserstoffatome durch Alkoholradikale vertreten sind. Dieselben zeigen ein dem Ammoniak sehr ähnliches Verhalten; wie dieses können sie mit Säuren Salze bilden und werden deshalb auch als Aminbasen bezeichnet. Je nachdem 1, 2 oder 3 Wasserstoffatome des Ammoniaks durch ein Alkoholradikal vertreten sind, unterscheidet man primäre, secundäre und tertiäre Amine, die man auch dadurch bezeichnet, daß man die Vorsilben mono, di und tri gebraucht. Die primären Amine lehrte zuerst Wurtz durch Einwirkung von Kali auf die Aether der Cyansäure und Cyanursäure kennen. Bald darauf entdeckte Hofmann ein anderes Verfahren, welches darin besteht, daß die Bromide (Jodide und Chloride ebenfalls) der Alkoholradikale in verschlossenen Glasröhren mit Ammoniak erhitzt und die so erhaltenen Salze durch Destillation mit Kali zersetzt werden. Durch weitere Behandlung dieser Basen mit dem Halogenäther kann auch das zweite und dritte Wasserstoffatom des Ammoniaks substituirt werden, und zwar selbst so, daß jedes der drei Wasserstoffatome durch ein anderes Alkoholradikal ersetzt ist. Es ist leicht begreiflich, daß unter diesen Basen häufig Beispiele von Metamerie vorkommen müssen; das Propylamin ist z. B. gerade so zusammengesetzt, wie das Trimethylamin, und letzteres wurde auch, ehe man es genauer kannte, mit jenem wirklich verwechselt, bis die Constitution desselben aus seinen Eigenschaften sicher hervorging. Die Aminbasen sind auch darin dem Ammoniak ähnlich, daß ihre salzsauren Verbindungen mit Platinchlorid Doppelsalze geben; das Doppelsalz der primären Amine ist wie das Ammoniumsalz in Wasser schwer löslich, das der secundären nicht so schwer und das der tertiären sogar leicht löslich. — Läßt man auf tertiäre Amine die Jodverbindung desselben Radikals einwirken, so erhält man Verbindungen, die sich ansehen lassen als Jodammonium, dessen vier Wasserstoffatome substituirt sind. Durch frischgefälltes Silberoxyd wird Jodsilber abgeschieden und man erhält die Base im freien Zustande. Basen dieser Art gleichen in allen Beziehungen einem starken Alkali, selbst was die ätzende und lösende Einwirkung auf thierische Substanzen betrifft. Die entsprechende Methylverbindung, das Tetramethylammoniumhydroxyd, $(CH_3)_4N.OH$, bildet eine krystallinische Masse, welche begierig Wasser und Kohlensäure aus der Luft anzieht, beim Erhitzen sich in Grubengas, Wasser und Trimethylamin zersetzt und gut krystallisirte Salze bildet. — Die drei Amine des Methyls sind:

Methylamin, $CH_3 NH_2$. Es bildet sich außer der bereits angegebenen Darstellungsweise bei vielen Zersetzungen stickstoffhaltiger Körper, namentlich mancher complicirter zusammengesetzten Alkaloïde, z. B. des Coffeïns, Morphins, Codeïns ꝛc. bei Einwirkung von Alkalihydroxyden bei erhöhter Temperatur. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, wird bei einigen Graden unter 0 tropfbar flüssig. Wasser löst bei 12° 10,40 Volumina des Gases. Die wässrige Lösung ebenso wie das Gas selbst erinnert im Geruch, Geschmack, in den Reactionen und überhaupt in den meisten Beziehungen an Ammoniak.

Dimethylamin $(CH_3)_2 NH$ ist ein farbloses, brennbares, bei unter + 8° flüssiges, stark alkalisches Gas.

Trimethylamin $(CH_3)_3 N$ ist in der Heringslake enthalten und bedingt den charakteristischen Geruch dieser Flüssigkeit, zum Theil auch mancher anderer unter ähnlichen Umständen gebildeter Zersetzungsprodukte thierischer Substanzen, so daß allenthalben, wo man entweder unmittelbar oder nach Zusatz eines Alkalis diesen Geruch bemerkt, man die Anwesenheit von Trimethylamin vermuthen kann. Nachgewiesen hat man es u. a. in dem bei der trocknen Destillation der Steinkohle sich bildenden sogenannten Ammoniakwasser und in dem Steinkohlentheeröl, im Knochenöl, in den Ausdünstungen der Blüthen von Crataegus oxyacantha und Chenopodium vulvaria, ferner in den Dämpfen, welche sich bei der Destillation von Mutterkorn mit Kalilauge entwickeln, so daß man im Brode die Gegenwart von Mutterkorn voraussetzen darf, wenn dasselbe mit Kalilauge erwärmt nach Heringslake riecht. Auch bei der Destillation des Codeïns und Narkotins mit Kali bildet es sich. — Es ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, verdichtet sich unter 9° zu einer tropfbaren, farblosen, stark alkalischen Flüssigkeit. Das Gas löst sich in Wasser und Alkohol ungefähr ebenso reichlich wie Ammoniakgas; die wässrige Lösung schmeckt bitterlich alkalisch.

Den Aminen ähnlich constituirte Verbindungen bildet das Methyl (sowie die übrigen Alkoholradikale) mit Phosphor, Arsen, Antimon ꝛc. Besonders erwähnenswerth sind hier die Verbindungen mit Arsen, von denen das Kakodyl oder Arsendimethyl $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!As - As\!<\!\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ das bekannteste ist. Dasselbe bildet sich bei der Destillation des trocknen essigsauren Kaliums mit Arsenigsäureanhydrid und zeichnet sich ähnlich wie seine Derivate durch einen höchst widerlichen Geruch aus. Die sich aus ihm bei langsamer Oxydation bildende Kakodylsäure $(CH_3)_2 As O . OH$, bildet große, farb- und geruchlose Prismen, welche nicht die allen Arsenverbindungen zukommenden höchst giftigen Eigenschaften zeigen.

Aethylalkohol, Weingeist, Alkohol, $C_2 H_6 O$.

§. 48. Der Aethylalkohol ist der Hauptrepräsentant der hier zu besprechenden Alkoholreihe und verdient seiner großen Wichtigkeit wegen hier eine eingehendere Besprechung, und das um so mehr, da seine Darstellung mit zu den wichtigsten landwirthschaftlichen Nebengewerben gehört.

Die ihn enthaltenden Flüssigkeiten sind ja schon seit den ältesten Zeiten als Genußmittel bekannt und beliebt gewesen. Beschäftigen wir uns zuerst mit seiner Darstellung.

Als theoretisch interessant ist die (1855 von Berthelot entdeckte) Darstellung des Alkohols aus Aethylen zu erwähnen. Wird nämlich das in dem Leuchtgase enthaltene Aethylen oder ölbildende Gas in englische Schwefelsäure geleitet, so absorbirt diese das Gas und bildet damit Aetherschwefelsäure, welche, nach Verdünnung mit Wasser der Destillation unterworfen, in Alkohol und Schwefelsäure zerfällt; ersterer destillirt über.

Die bei weitem wichtigste und für die Praxis allein in Betracht kommende Bildungsweise des Alkohols aber ist die durch alkoholische Gährung. Derselben können vor allen Dingen Trauben- und Fruchtzucker, dann auch noch Mannit, Sorbit, Glycerin ꝛc. (über diese Körper s. weiter unten) unterworfen werden. Wenn andere Zuckerarten derselben Gährung unterliegen, so geschieht dies immer nur in Folge einer den Proceß begleitenden oder vielmehr demselben unmittelbar vorausgehenden Umwandlung derselben in eine der beiden genannten Zuckerarten; und die Möglichkeit, stärkehaltende Materialien derselben Gährung zu unterwerfen, beruht auf der vorbereitenden Operation des Einmaischungsprocesses, wodurch mittelst der in gekeimtem Getreide enthaltenen Diastase die Stärke in Traubenzucker verwandelt wird.

Ueber das Wesen der alkoholischen Gährung sind wir dahin unterrichtet, daß sie, was die aus der Zersetzung des Zuckers hervorgehenden Produkte betrifft, sich, abgesehen von dabei auftretenden geringen Mengen an Bernsteinsäure und Glycerin, auf die Umwandlung desselben in Kohlensäure und Alkohol beschränkt. Treten anderweitige Produkte in größerer Menge zugleich auf, so lassen sich dieselben auf einen anderweitigen Zersetzungsproceß zurückführen, welchem der Zucker gleichzeitig unterlag, z. B. Milchsäurekatalyse, oder auf eine weitere Umwandlung des schon entstandenen Alkohols (Essigsäure, Aetherarten u. s. w.). Enthält das gährende Gemisch noch andere organische Substanzen, so können diese selbstverständlich ihre besonderen Zersetzungsprodukte liefern, oder sich mit denen des Zuckers zu neuen Verbindungen combiniren. Wenn wir von der Formel für den Traubenzucker, $C_6 H_{12} O_6$, zwei Moleküle Kohlensäure, also $C_2 O_4$, abziehen, so bleiben zwei Moleküle Alkohol, $2 (C_2 H_6 O)$, übrig. Das Zerfallen des Zuckers in Kohlensäure und Alkohol nach dieser Proportion wird durch das quantitative Verhältniß dieser Produkte bestätigt; bei einem vollständigen und ausschließlichen Zerfallen des Zuckers in jene beiden Produkte würden also 180 Gewichtstheile wasserfreien Traubenzuckers 92 Gewichtstheile Alkohol und 88 Gewichtstheile Kohlensäure liefern oder aus 100 Theilen Zucker würden hervorgehen 51,111 . . . Alkohol und 48,888 . . . Kohlensäure. — Als Agens der Zersetzung, als Ferment, dienen mikroskopische Pflanzenorganismen aus der Abtheilung der Pilze, daher gewöhnlich Hefepilz genannt, über deren Natur als lebende Organismen gar kein Zweifel mehr gehegt werden kann. Was wir im gewöhnlichen Leben Hefe nennen, ist weiter nichts als massenhafte Anhäufung solcher Organismen, mit mehr oder

weniger Wasser oder zufälligen Beimengungen vermischt, in der Bierhefe z. B. mit dem Bitterstoffe aus dem Hopfen (Lupulin) und mit den Extractbestandtheilen und sonstigen im Bier enthaltenen Substanzen. Nachdem zuerst durch Schwann die Hefe als aus lebenden Zellgebilden bestehend erkannt war, hat sich hauptsächlich Mitscherlich zuerst um die Constatirung dieser Thatsache und um unsere Kenntniß von den Organisations- und Fortpflanzungsverhältnissen großes Verdienst erworben. Er beobachtete den Vorgang des Wachsthums der einzelnen Hefepilze und ihre Vermehrung unter dem Mikroskope, indem er in einem Malzauszuge etwas Hefe (aus Weißbier) vertheilte, von diesem Gemische einen Tropfen auf den Objectträger des Mikroskops brachte, mit einem Deckgläschen bedeckte, und am Rande des letzteren mittelst eines schmelzenden Gemenges von 2 Th. Colophonium und 1 Th. Wachs einen luftdichten Verschluß bewirkte. Der Inhalt der so vorbereiteten mikroskopischen Beobachtung, welche sich auf eine einzelne im Fadenkreuze des Mikroskops liegende Hefezelle richtete und einige Tage an demselben Objecte fortgesetzt wurde, ist im Wesentlichen folgender: Die Kügelchen und Zellen wachsen bis sie eine bestimmte Größe erreicht haben, d. i. bis die längere Axe der schon in der Anlage, aber noch mehr nach vollendetem Wachsthum oval gestalteten Zellen 0,008 bis 0,009 Millimeter beträgt; dann vergeht eine kurze Zeit, etwa 2 Stunden, ohne daß man eine Veränderung beobachtet, darauf findet eine Ausbauchung an irgend einer Stelle der Wand statt, welche erst wie ein Punkt erscheint und nach und nach größer wird, bis zuletzt eine Zelle von der Größe der Mutterzelle daraus geworden ist. Innerhalb 6 Stunden (bei 19° Lufttemperatur am Tage) war die junge Zelle so fertig ausgebildet, daß sich an ihr eine neue ausbilden konnte, es war also ein selbstständiges Individuum neu entwickelt. In 3 Tagen waren so aus einer Zelle 30 entstanden; am vierten nur noch eine mehr und an den nächstfolgenden fand keine weitere Vermehrung statt, weil aus der beschränkten Flüssigkeitsmasse alles Material, was zur Vermehrung dienen konnte, consumirt war. Es hatten sich im Ganzen 6 Generationen gebildet, und nur an der Mutterzelle war eine Zelle der siebenten Generation entwickelt. Die Zellen bestehen aus einer begrenzenden äußern Hülle (Cellulose), welche einen halbflüssigen Inhalt (das Protoplasma) einschließt, in welchem letzteren sich scharf abgegrenzte wässrige Tropfen (Vacuolen) befinden. Der Inhalt einer Zelle steht mit demjenigen der benachbarten in keiner offnen Communication. Das Wachsthum geht nicht durch Ablagerung von Substanz auf der äußeren Oberfläche, sondern wie bei allen Zellen von innen vor sich, und demselben entspricht die Ausdehnung der Wand. Die Mutterzellen sterben nach einiger Zeit ab, indem ihr Inhalt sich zu einer granulösen Masse ausbildet, wobei ein Theil des Zellinhaltes durch Diffusion aus der Zelle heraustritt und zur Ernährung neuer Zellen dienen kann. Die Bildung der Tochterzellen kann auch in der Weise vor sich gehen, daß sich die Protoplasmamasse der Mutterzellen in mehrere Klümpchen differenzirt, welche sich allmälig mit einer besonderen Membran umgeben; dabei wird nach und nach die Membran der Mutterzelle resorbirt, die

Tochterzellen schwimmen frei in der Flüssigkeit und bilden durch Sprossung neue Generationen. Die früher für unter sich verschieden gehaltenen Hefearten, die als Ober- und Unterhefe bezeichnet werden, gehören derselben Pilzform an und unterscheiden sich nur dadurch, daß die durch sie hervorgerufenen Gährungserscheinungen schneller und stürmischer oder langsamer verlaufen. Wenn nämlich die gährende Flüssigkeit eine Temperatur von 15—20° erreicht, so steigert sich die Vermehrung der Hefezellen durch Knospung sehr, die Tochterzellen bleiben lange mit den Mutterzellen vereinigt und bilden so größere zusammenhängende Stücke, die durch die bei dem gesteigerten Vegetationsprocesse reichlich sich entwickelnde Kohlensäure mit an die Oberfläche der Flüssigkeit gerissen werden. Bei niedriger Temperatur dagegen (4 bis 8°) wächst die Hefe nur langsam, die einzelnen Zellen trennen sich bald von einander und setzen sich am Boden des Gefäßes ab. — Da während der alkoholischen Gährung das Verhalten der Hefepilze unter dem Mikroskope wegen der die Beobachtung gänzlich störenden Kohlensäureentwickelung nicht verfolgt werden kann, so geben die das Wachsthum der Hefepilze betreffenden Erscheinungen, soweit man sie wirklich beobachtet hat, keinen Aufschluß darüber: ob und welche Veränderungen die Hefepilze während der durch sie bewirkten Zersetzung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure erleiden, ob sie dabei noch wachsen und sich vermehren oder wohl gar zerstört werden. Entstehung, Wachsthum und Vermehrung der Hefepilze können außer aller Beziehung zur alkoholischen Gährung stehen, wie dies schon von Mitscherlich beobachtet wurde. Gewöhnlich beobachtet man allerdings Neubildung von Hefe vorzugsweise im Anschluß an einen alkoholischen Gährungsproceß, bei welchem das gährende Gemisch die zur Ernährung der Hefezellen nothwendigen Materialien enthält. Findet Gährung unter Bedingungen statt, welche die Möglichkeit der Entstehung neuer Hefe ausschließen, indem z. B. eine reine Zuckerlösung durch Zusatz reiner Hefe in Gährung versetzt ist, so erscheint nach beendigtem Proceß die gährungserregende Kraft dieser Hefe beträchtlich abgeschwächt oder auch je nach der angewandten Menge ganz zerstört, und ihre chemische Zusammensetzung gleichfalls verändert. Nach allen bisher über das Verhältniß zwischen Gährung und Hefebildung angestellten Versuchen, deren Zahl sehr groß ist und mit denen sich die tüchtigsten Kräfte beschäftigen, ist so viel gewiß, daß der Hefepilz in seinen ungestörten lebendigen Functionen das Ursächliche des Zerfallens von Zucker in Alkohol und Kohlensäure ist. So zerstörte Lüdersdorff die Hefepilze durch Zerreiben und fand sie nachher völlig unwirksam; sie lieferten mit Zucker nur Milchsäure und keinen Alkohol. Daß kein den Hefepilzen beigemengter löslicher Stoff der Factor des Gährungsprocesses ist, läßt sich leicht beweisen, indem man in ein an seinem untern offenen Ende mit Filtrirpapier verschlossenes Glasrohr etwas Hefe bringt, und das Rohr dann in eine Zuckerlösung stellt: es dringt von der Zuckerlösung in das Glasrohr und wird hier durch die Hefe in Gährung versetzt; außerhalb des Glasrohrs, obschon eine Communication der Flüssigkeit in demselben nach der umgebenden Zuckerlösung stattfindet, zeigt sich keine Spur von Gährung.

Alles, was einen Pilzorganismus tödtet, macht auch Hefe unwirksam, als: Siedehitze, starker Weingeist, ätherische Oele, die brenzlichen Produkte der trocknen Destillation organischer Stoffe, concentrirte Zuckerlösung, Quecksilbersalze, Jod ꝛc. Man könnte in Bezug hierauf daran erinnern, daß durch dieselben Mittel (mit Ausnahme der concentrirten Zuckerlösung) auch Eiweiß coagulirt und alle Arten von Fermenten, auch diejenigen, welche notorisch nicht organisirt sind, ertödtet, und jede Art von Gährung, Fäulniß und Verwesung zum Stillstehen gebracht werde; für die Hefe ist es außerdem aber, und zwar im Gegensatz zu den nicht organisirten Fermenten, charakteristisch, daß sie auch durch Austrocknung und zwar selbst bei nicht erhöhter Temperatur, ihre Wirksamkeit verliert. — Durch anhaltendes Auswaschen mit reinem Wasser wird sie, wahrscheinlich in Folge der exosmotischen Einwirkung des Wassers, sehr abgeschwächt; und ebenso verträgt sie keine lange Aufbewahrung im nassen oder halbfeuchten Zustande, da die Pilze es mit jedem Organismus gemein haben, daß ihrem Leben nach vollendeter Entwickelung alsbald ein Ziel gesteckt ist, und sie erreichen dasselbe um so früher, wenn dieselben Bedingungen fortdauern, durch welche die Entwickelung beschleunigt war; daher conservirt sich Hefe bei niederer, nicht unter 0° herabgehender Temperatur besser als in der Wärme. Ihre Aufbewahrung in Eiskellern ist dringend zu empfehlen, wenn es eben darauf ankommt, daß sie sich möglichst lange kräftig und frisch erhalte. — Von den näheren Bestandtheilen der Hefe ist vor allem die Zellmembran als ein Stoff bekannt, der eben so zusammengesetzt ist wie die Cellulose, sich aber von dieser durch seine Unlöslichkeit in Kupferoxyd-Ammoniak unterscheidet; außerdem finden sich vor allem ein eiweißartiger Stoff, Fette und Asche in derselben. Payen fand in 100 Gewichtstheilen: 63,0 Stickstoffverbindungen, 28,0 Dextrin, Zucker und Cellulose, 2,1 fettes und flüchtiges Oel und 5,9 Aschenbestandtheile. Der elementaren Zusammensetzung nach besteht sie nach Mitscherlich in 100 Gewichtstheilen aus 47 Kohlenstoff, 6,6 Wasserstoff, 10 Stickstoff, 0,6 Schwefel, das Uebrige ist Sauerstoff, etwas Phosphor und 7,65 unorganische Stoffe, deren Zusammensetzung schon früher (pag. 32) angegeben ist. Hefe, welche ihr 100faches Gewicht Zucker zersetzt hatte, fand Mitscherlich in ihrer Zusammensetzung dahin verändert, daß der Kohlenstoffgehalt ungefähr derselbe geblieben war, der Wasserstoffgehalt hatte sich etwas (auf 7,2 Proc.) vermehrt, und der Stickstoffgehalt auf die Hälfte (bis 5 Proc.) vermindert. — Der große Stickstoffgehalt der Hefe weist darauf hin, daß sie sich nur da bilden und vermehren kann, wo Stickstoffverbindungen vorhanden sind, und zwar müssen es vorzugsweise eiweißartige oder diesen nahe verwandte organische Verbindungen sein (es kann der Stickstoff allenfalls auch aus Ammoniumsalzen, nicht aber aus salpetersauren Salzen genommen werden): wir sehen daher neue Hefe nur in solchen gährenden Flüssigkeiten entstehen, welche dergleichen Stoffe aufgelöst enthalten, z. B. in Fruchtsäften, in Bierwürze, Branntweinmaische, Brodteig; dagegen nicht in reiner Zuckerlösung, und es beruhen auf der Benutzung solcher Materialien die Hülfsmittel, welche wir anwenden, um

uns Hefe zu verschaffen. Gegenwart organischer Säuren, z. B. Weinsäure, in der Branntweinmaische Milchsäure, scheint nicht nur den Gährungsproceß zu unterstützen, sondern auch zugleich der Entwickelung der Hefepilze förderlich zu sein, weshalb man bei der Hefefabrikation die in Gährung zu versetzende Maische, welche die Hefe liefern soll, so behandelt, daß sie den gehörigen Grad von saurer Beschaffenheit bekommt. — Bei Weinmost und anderen Fruchtsäften ist ein besonderer Zusatz von Hefe nicht nöthig, um sie in Gährung zu versetzen; diese Säfte brauchen nur mit der Luft in Berührung zu kommen, um den Anstoß zum Beginn des Gährungsprocesses zu erhalten; und hat derselbe erst begonnen, so ist dadurch schon eine Generation von Hefepilzen gegeben, welche sich rasch bis zu einer solchen Reichlichkeit vermehrt, daß der vorhandene Zucker vollständig zersetzt werden kann, soweit dies wenigstens von der genügenden Menge Hefe abhängig ist, und sogar noch ein großer Ueberfluß bleibt. Bringt man, wie Gay-Lussac dies zuerst versuchte, Weinbeeren in den luftleeren Raum des Barometers, und zerquetscht sie, indem man das Rohr neigt und das Quecksilber gegen die obere Wand des Glases anschlagen läßt, so tritt die Gährung nicht eher ein, als bis man zu dem ausgepreßten Safte eine Luftblase hat aufsteigen lassen; hat die Gährung begonnen, so setzt sie sich auch ohne jede fernere Mitwirkung von Luft fort. Man hat lange geglaubt, daß die Luft vermöge ihres Sauerstoffs den ersten Anstoß zur Gährung gebe, indem dieser von einem stickstoffhaltigen Saftbestandtheile absorbirt würde, und denselben in Gährungsferment umwandelte. Diese Ansicht hat man jedoch wieder aufgeben müssen, als man sich überzeugte, daß auch sauerstofffreie Gasarten dieselbe Wirkung hervorbringen können. Sofern man die alkoholische Gährung wesentlich an die Bedingung des Vorhandenseins von Hefepilzen knüpft, wird man den Beginn der Gährung in einem Fruchtsafte zunächst auf die Entstehung von Hefepilzen in demselben zurückführen müssen. Es ist nur eine dreifache Art ihrer Entstehung denkbar: entweder werden die ersten Keime derselben aus der Luft auf die gährungsfähige Flüssigkeit übertragen, und es würde anzunehmen sein, daß Hefepilzsporen in Form unsichtbarer Stäubchen in der Luft allenthalben suspendirt sind; oder einzelne Formelemente aus den Zellen des Fruchtfleisches metamorphosiren sich zu Gährungspilzen; oder letztere entstehen geradezu durch generatio aequivoca aus den zersetzungsfähigen löslichen Saftbestandtheilen. Hierauf bezügliche Versuche wurden zuerst von Schulze*), später von Schwann**) veröffentlicht. Schulze ließ eine aufgekochte Flüssigkeit, welche verschiedene leicht zersetzbare Substanzen enthielt, nur mit Luft in Berührung kommen, die vorher durch Schwefelsäure geleitet war, welche letztere alle etwa in der Luft vorhandenen Keime von Organismen zerstören mußte; Schwann ließ zu dem betreffenden Stoffe nur ausgeglühte Luft treten. In beiden Fällen ließen sich auch nach monatelanger Einwirkung der

---

*) Poggendorff's Annalen 39 pag. 487.
**) Ebendaselbst 41 pag. 184.

gereinigten Luft keine Organismen in den betreffenden Stoffen nachweisen. Wenn auch diese Versuche aus gewissen Gründen nicht unbedingt beweisend gegen die generatio aequivoca waren, so ist dieselbe durch zahlreiche anderweitige Untersuchungen bisher noch nicht erwiesen worden, so daß wir an eine Selbsterzeugung von Hefepilzen in gährungsfähigen Flüssigkeiten nicht zu denken haben. — Aus welcher Quelle die ersten Hefepilze auch kommen mögen, von denen der Anstoß zur alkoholischen Gährung in einem Fruchtsafte oder einer andern eiweißhaltige Stoffe enthaltenden Zuckerlösung gegeben wird: hat die Gährung erst begonnen, so setzt sie sich fort, so lange in der Flüssigkeit selbst die dazu erforderlichen Bedingungen vorhanden sind; es bedarf keiner Einwirkung von Sauerstoff oder anderer Luft; der Proceß wird nicht unterdrückt durch Luftverdünnung oder gänzliche Entfernung der Luft aus dem das gährende Gemisch einschließenden Raume und eben so wenig durch Comprimirung der Luft. — Wenn man einen Fruchtsaft oder eine andere gährungsfähige Flüssigkeit, welche sich selbst überlassen große Neigung zeigt zu gähren, kocht, so kann sie zwar auch ohne Zusatz von Hefe in Gährung übergehen, es dauert dann aber immer viel länger, ehe sie so weit kommt, und die Gährung verläuft auch weit langsamer und unvollständiger. Weiter auf diese Verhältnisse einzugehen, verbietet uns hier der Raum; denen, die sich näher für die Theorie der Gährung interessiren sollten, kann u. a. besonders das „Lehrbuch der Gährungschemie" von Ad. Mayer empfohlen werden.

Zu den bereits erörterten Bedingungen der Alkoholgährung ist noch hinzuzufügen, was sich auf das in der Zuckerlösung vorhandene Verhältniß von Zucker zu Wasser und auf die Temperatur bezieht. Man kann im Allgemeinen annehmen, daß verdünntere Zuckerlösungen leichter gähren als concentrirtere. Den höchsten Grad der Concentration, wobei die Gährung überhaupt noch möglich ist, repräsentiren die Traubensäfte aus halbgetrockneten Weintrauben: es enthalten dieselben über 35 Proc. an festen Bestandtheilen, so daß wir den Zuckergehalt in den concentrirtesten noch gährungsfähigen Weinmosten zu mindestens $^1/_3$ vom Gewichte der ganzen Flüssigkeit rechnen können, und jenes Maximum daher auf das Verhältniß von $1^1/_2$ bis 2 Theile Wasser auf 1 Theil Fruchtzucker gesetzt werden darf. Außer der Gährungsfähigkeit überhaupt kommt noch in Betracht, bei welchem Zuckergehalte die Gährung rasch und kräftig und bis zu vollständiger Zersetzung des Zuckers verlaufen kann. Hierüber geben uns auch die stärkeren Weine Auskunft: durch bloße Gährung können sie nicht über 13 bis 15 Gewichtsprocente Alkohol erreichen, und war der Zuckergehalt ursprünglich größer als dieser Alkoholmenge entspricht, so bleibt nach vollendeter Gährung der entsprechende Ueberschuß an Zucker unzersetzt zurück. Mit zunehmendem Alkoholgehalte erlahmt die Gährung, und zuletzt tritt der Punkt ein, wo durch den vorhandenen Alkohol die Hefe ihre Wirkung auf den Zucker verliert. Das der Gährung noch günstigste Maximum des Zuckergehaltes scheint dasjenige zu sein, wo das Verhältniß von Zucker zu Wasser wie 1 zu 5 ist. — Die Gährung ist ferner von der Temperatur wesentlich

abhängig, und es ist hierbei wieder das Extrem der Grade zu unterscheiden, wobei sie noch möglich ist, und die engeren Temperaturgrenzen, welche ihr am günstigsten erscheinen. Jenes Extrem liegt zwischen 0° und 70° C.; die engeren Grenzen aber zwischen 10° und 25°. Durch Annäherung an die Temperatur von 0° wird die Alkoholgährung immer mehr verlangsamt, und wird zuletzt ganz unmerklich; über 25° ist sie zwar sehr beschleunigt, schlägt aber um so leichter in die Milchsäuregährung um, je mehr diese Grenze überschritten wird.

Die Erscheinungen, welche bei der Alkoholgährung wahrgenommen werden, sind theils wesentliche, theils zufällige. Das Freiwerden der Kohlensäure bedingt vorzugsweise die äußerlich sichtbaren und den Gährungsproceß so sehr charakterisirenden Erscheinungen. Kommt eine klare Flüssigkeit ohne Zusatz von Hefe in Gährung, so trübt sie sich mit dem Beginn des Processes oder auch schon vorher, indem Hefepilze entstehen, und vermöge des beständigen Emporsteigens von Kohlensäure suspendirt erhalten werden. In dem noch mehr oder minder schleimigen Gemische werden Hefe und etwaige andere unlösliche Stoffe an die Oberfläche emporgeführt und bilden eine Schaumdecke; diese färbt sich meist vermöge der Gegenwart oxydirbarer organischer Substanzen an der Luft dunkler, und sinkt nach beendigter Gährung wieder zusammen. Sind die Gefäße, worin sich die gährende Flüssigkeit befindet, bis nahe zum Rande gefüllt, so fließt der Schaum mit der emporgerissenen Hefe über den Rand ab, während, wenn die Gefäße geräumiger sind, die abgegohrene Flüssigkeit sich zuletzt nur dadurch wieder klären kann, daß die Hefe sich zu Boden setzt. Je nachdem die Gährung den Charakter der Ober- oder Untergährung hatte, erleiden diese Erscheinungen gewisse Modificationen. Während die Obergährung bei einer Temperatur von 12 bis 24° C. verläuft, geht die Untergährung bei einer niedrigeren Temperatur vor sich (4° bis 8° C.); charakteristisch für letztere ist zugleich die Geneigtheit der abgegohrenen Flüssigkeit, durch Senkung sich zu klären. Nach den bisherigen Untersuchungen werden beide durch denselben Pilz hervorgebracht und lassen sich durch Steigerung resp. Erniedrigung der Temperatur nach und nach in einander überführen. — Die Verminderung des süßen Geschmacks der gährenden Flüssigkeit mit fortgesetzter Gährung, das Hervortreten eines weinigen Geschmacks, der Geruch nach Kohlensäure und anderen flüchtigen Stoffen, unter welchen der Alkohol als Hauptprodukt, die fuselartigen Stoffe als Nebenprodukte gelten müssen, ferner die Verminderung des specifischen Gewichtes, sind selbstverständliche, im Verlaufe des Gährungsprocesses wahrnehmbare Veränderungen. Findet neben der Alkoholgährung zugleich Essigsäure- oder Milchsäurebildung statt, so werden darnach die Erscheinungen modificirt. — Die Wärmeentwickelung durch den Gährungsproceß ist sehr bedeutend, und giebt sich um so mehr als Temperaturerhöhung der gährenden Flüssigkeit zu erkennen, je weniger nach Maßgabe der zersetzten Zuckermenge die erzeugte Wärme an die äußere Umgebung mitgetheilt wird. Letzteres ist hauptsächlich von der Zeitdauer der Gährung, von der Temperatur des Gährungsraumes, von den Wandungen der Gährungsgefäße, ferner

davon, ob die gährende Flüssigkeit sich in offenen oder geschlossenen Gefäßen befindet, von der Menge gährender Substanz und von dem Wassergehalte derselben abhängig. Kleine Mengen bieten im Verhältniß zu ihrer Masse eine um so größere Oberfläche dar, und verlieren daher in derselben Zeit um so mehr Wärme an die Umgebung. Die größte Temperaturerhöhung wird man bei einer rasch verlaufenden Gährung, bei starkwandigen, die Wärme schlecht leitenden geschlossenen Gährungsbottichen, großen Massen gährender Flüssigkeit und bei einem die Energie der Gährung noch nicht beeinträchtigenden möglichst großen Zuckergehalte beobachten. Unter solchen Bedingungen kann sich die Temperatur leicht von 10° auf 30° erhöhen. Man darf unbedingt annehmen, daß die entwickelte Wärmemenge genau dem zersetzten Zuckerquantum correspondirt. Ein Maß für dieselbe hat man noch nicht gefunden; es würde, um dasselbe festzustellen, neben der eigentlich calorimetrischen Operation noch die durch das Gasförmigwerden von Kohlensäure gebundene Wärmemenge in Anschlag zu bringen sein.

§. 49. Es ist leicht begreiflich, daß bei einer gährenden Flüssigkeit Gewicht und Volum sich vermindern müsse, und zwar beides nicht in gleichem Verhältnisse, da der für den entschwundenen Zucker zurückbleibende Alkohol ein geringeres specifisches Gewicht hat als die übrige Flüssigkeit. Die Gewichtsverminderung geht aus der entweichenden Kohlensäure und dem verdunsteten Wasser hervor. Auf die genauen Ermittelungen des Verhältnisses, wonach in gährenden Flüssigkeiten dadurch, daß an die Stelle des zersetzten Zuckers der leichtere Alkohol tritt, das specifische Gewicht derselben sich nach Maßgabe der fortgesetzten Gährung vermindert, gründet sich Balling's Attenuationslehre. Die mit dem Fortgange der Gährung gleichen Schritt haltende Verminderung der Dichtigkeit oder der Saccharometer-Anzeige wird Verdünnung oder Attenuation genannt. Bei der saccharometrischen Prüfung der gegohrenen Flüssigkeit ist darauf zu achten, daß sie klar sei, was, wenn es nicht der Fall war, durch Filtriren erreicht wird, und daß vor der Prüfung die aufgelöste Kohlensäure durch heftiges Schütteln in einer während dem öfter gelüfteten Flasche entfernt werde. Zieht man von der ursprünglichen Saccharometer-Anzeige der in Gährung versetzten Flüssigkeit $= p$ die gleichfalls in Saccharometer-Procenten ausgedrückte der gegohrenen Flüssigkeit $= m$ ab, so heißt diese Differenz $p - m$, in Saccharometer-Procenten ausgedrückt, die scheinbare Attenuation. Die Zahl a, welche mit der scheinbaren Attenuation multiplicirt den in Gewichtsprocenten ausgedrückten Alkoholgehalt $= A$ der gegohrenen Flüssigkeit als Produkt giebt, heißt Alkoholfactor für die scheinbare Attenuation. Es ist also $A = (p - m)\,a$, und der Werth des Factors a berechnet sich aus dem durch die Destillationsprobe gefundenen Alkoholgehalte der gegohrenen Flüssigkeit $= \frac{A}{p - m}$, läßt sich aber auch aus anderen gefundenen Zahlenverhältnissen durch Rechnung und mit jenem übereinstimmend finden; er ist abhängig von der in Gährung versetzten Zuckerart, von dem ursprünglichen Concentrationsgrade der zuckerhaltigen

Flüssigkeit und von dem Gährungsgrade derselben, letzteres insofern, als er erst in den späteren Gährungsstadien constant wird. Für Rohrzucker wechselt er je nach der ursprünglichen Concentration der Zuckerlösung von 5—30 Procent zwischen 0,4294 und 0,4810. Der Antheil V der ursprünglichen Saccharometer-Anzeige, welcher durch die Gährung der $= 1$ gesetzten zuckerhaltigen Flüssigkeit verschwunden ist, ist $= \frac{p - m}{p}$, und heißt der scheinbare Vergährungsgrad. Ist z. B. die ursprüngliche Saccharometer-Anzeige einer Zuckerlösung $p = 18$ Proc., die Saccharometer-Anzeige der gegohrenen Flüssigkeit $m = 3$ Proc., so ist $V = \frac{18 - 3}{18} = \frac{15}{18} = 0{,}833$, es sind also 0,833 der ursprünglichen Saccharometer-Anzeige durch die Gährung verschwunden oder 0,833 ist der scheinbare Vergährungsgrad der gegohrenen Flüssigkeit. Der scheinbare Vergährungsgrad wird größer als 1, wenn das spec. Gew. der gegohrenen Flüssigkeit kleiner als das des Wassers ist. Kennt man zwei von den drei Größen V, p und m, so läßt sich immer die dritte durch Rechnung finden. — Kocht man eine genau gewogene Menge einer gegohrenen und durch heftiges Schütteln in einer Flasche von ihrer Kohlensäure befreiten Flüssigkeit bis auf $^1/_3$ ihres Gewichtes ein, so verflüchtigt sich der Alkohol vollständig und es bleiben nur die festen Bestandtheile in der Flüssigkeit zurück; setzt man nun wieder so viel Wasser zu, daß das ursprüngliche Gewicht wieder hergestellt wird, und prüft man die (wenn es nöthig ist) durch Filtriren geklärte Flüssigkeit bei der für diese Versuche normalen Temperatur von 17,5° C. mit dem Saccharometer, so zeigen sich die so gefundenen Saccharometerprocente n größer als in der ungekochten Flüssigkeit, weil der durch das Kochen ausgetriebene leichtere Alkohol durch Wasser ersetzt ist. Subtrahirt man nun von der ursprünglichen Saccharometer-Anzeige der in Gährung versetzten Flüssigkeit $= p$ die der gekochten $= n$, so heißt diese Differenz $p - n$ die wirkliche Attenuation. Sie steht ebenso wie die scheinbare mit der durch die Gährung zersetzten Zuckermenge, sowie mit der Menge des dabei gebildeten Alkohols in gerader Proportion. Die Zahl b, welche mit der wirklichen Attenuation $p - n$ multiplicirt den Alkoholgehalt der gegohrenen Flüssigkeit in Gewichtsprocenten $= A$ giebt, heißt der Alkoholfactor für die wirkliche Attenuation, also $A = (p - n)b$, woraus, wenn der Alkoholgehalt A durch die Destillationsprobe ermittelt ist, man den Werth der Größe b bestimmen kann, denn $b = \frac{A}{p - n}$. Die Bestimmung des Alkoholfactors für die wirkliche Attenuation läßt sich nach folgender Betrachtung durch Rechnung finden: 100. Gewichtstheile Zucker geben 51,111 Alkohol und 48,889 Kohlensäure. Bezeichnet man für 100 Gewichtstheile der gegohrenen Flüssigkeit die Menge des zersetzten Zuckers in Gewichtstheilen mit Z, die daraus erzeugten in der Flüssigkeit enthaltenen Gewichtstheile Alkohol mit A und die Gewichtstheile der dabei gebildeten Kohlensäure mit K, so ist also $Z = A + K$;

es ist nun $A = 51{,}111\ Z$ und $K = 48{,}889\ Z$. Hieraus berechnet sich $K = 0{,}9565\ A$, also $Z = A + 0{,}9565\ A$ oder $Z = 1{,}9565\ A$. — 100 Gewichtstheile gegohrener Zuckerlösung setzen zu ihrer Erzeugung eine Gewichtsmenge ursprünglicher ungegohrener Zuckerlösung $W = 100 + K$ voraus, also W auch $= 100 + 0{,}9565\ A$. Bezeichnet man den Zuckergehalt dieser Flüssigkeit in Gewichtsprocenten mit p, und den absoluten Gehalt an Zucker in W Gewichtstheilen Zuckerlösung mit Z^1, so ist $Z^1 = \frac{W \cdot p}{100}$ oder $= \left(\frac{100 + 0{,}9565\ A}{100}\right) p$. Wird der in 100 Gewichtstheilen der gegohrenen Flüssigkeit noch übrige Zuckergehalt mit n bezeichnet, so ist $Z^1 = Z + n$, also $Z + n = \left(\frac{100 + 0{,}9565\ A}{100}\right) p$, also $Z = \left(\frac{100 + 0{,}9565\ A}{100}\right) p - n$; da aber $Z = 1{,}9565\ A$ ist, so ist $1{,}9565\ A = \left(\frac{100 + 0{,}9565\ A}{100}\right) p - n$, und also A (der Alkoholgehalt in 100 Gewichtstheilen der gegohrenen Flüssigkeit) $= \frac{(p - n)\ 100}{195{,}65 - 0{,}9565\ p}$. Für jede einzelne Zuckerlösung ist die Größe p und folglich auch die Größe $\frac{100}{195{,}65 - 0{,}9565\ p}$ constant, nur der Werth von n ist bedingt durch den Vergährungsgrad der Flüssigkeit; es steht daher die gebildete Alkoholmenge mit der Differenz $p - n$, d. i. mit der wirklichen Attenuation, im geraden Verhältniß. Da ferner $A = (p - n)\ b$, so ist auch $(p - n)\ b = \frac{(p - n)\ 100}{195{,}65 - 0{,}9565\ p}$ und also der Alkoholfactor $b = \frac{100}{195{,}65 - 0{,}9565\ p}$. Dieser Alkoholfactor ist eine für jeden Vergährungsgrad derselben gährenden Flüssigkeit constante Größe, sein Werth ist aber abhängig von p, d. i. dem ursprünglichen Zuckergehalte der in Gährung versetzten Flüssigkeit, und muß mit p steigen. Bei zuckerhaltigen Flüssigkeiten, wobei neue Hefe gebildet oder ein schwerlösliches Salz abgeschieden wird, wie z. B. der Weinstein beim Weine, muß für die Berechnung des Alkoholfactors b auch auf den Antheil an der Attenuation Rücksicht genommen werden, welchen jene Stoffe bedingen. — Die Differenz der scheinbaren Attenuation $p - m$ von der wirklichen $p - n$ heißt Attenuationsdifferenz; bezeichnen wir sie mit D, so ist $D = (p - m) - (p - n) = n - m$; sie vergrößert sich mit fortschreitender Gährung, und steht sowohl mit beiden Attenuationen wie mit dem Alkoholgehalte der gegohrenen Flüssigkeit in geradem Verhältnisse. — Die Zahl, welche mit der Attenuationsdifferenz multiplicirt A d. i. den Alkoholgehalt der gegohrenen Flüssigkeit in 100 Gewichtstheilen derselben giebt, heißt der Alkoholfactor für die Attenuationsdifferenz und wird mit c bezeichnet, c ist also $= \frac{A}{n - m}$. Die beiden Saccha-

rometer-Anzeigen m (für die gegohrene entkohlensäuerte) und n (für die durch Kochen ihres Alkohols beraubte und nachher durch Wasser wieder auf das ursprüngliche Gewicht gebrachte Flüssigkeit) lassen sich bei jeder gegohrenen Flüssigkeit durch einen einfachen Versuch ermitteln. Ist daher der, ebenso durch Rechnung, wie durch Gährungs- und Destillations-Versuche zu findende Alkoholfactor c bekannt, so läßt sich mit Hülfe desselben aus der Attenuationsdifferenz der Alkoholgehalt in 100 Theilen der gegohrenen Flüssigkeit berechnen. — Die scheinbare Attenuation p — m durch die wirkliche p — n dividirt, giebt den Attenuations-Quotienten; wird derselbe mit q bezeichnet, so ist also $q = \frac{p - m}{p - n}$. Er zeigt an, um wie viel die scheinbare Attenuation größer ist als die wirkliche, und wird unmittelbar durch Gährungsversuche bestimmt, indem man die scheinbare und wirkliche Attenuation von 24 zu 24 Stunden während der fortschreitenden Gährung ermittelt.

Auf die Anwendung der oben dargelegten Verhältnisse, welche Balling „Attenuationsgesetze" nennt, gründet sich die saccharometrische Wein-, Bier- und Branntweinmaischprobe. Ueber die Verhältnisse der Alkoholfactoren und Attenuations-Quotienten für die Gährung von Zuckerlösungen von 5 bis 30 Procent Saccharometer-Anzeige, wobei keine Hefe oder Weinstein ꝛc. ausgeschieden wird, giebt nachstehende Tabelle nähere Auskunft.

Ursprüngliche Saccharometer-Anzeige der Zuckerlösung	Alkoholfactoren für die scheinbare Attenuation	Alkoholfactoren für die wirkliche Attenuation	Alkoholfactoren für die Attenuations-Differenz	Attenuations-Quotienten	Werth von $\frac{c}{b}$
= p	= a	= b	= c	= q	
5	0,4294	0,5239	2,3813	1,220	4,545
6	0,4312	0,5265	2,3823	1,221	4,524
7	0,4330	0,5292	2,3837	1,222	4,504
8	0,4348	0,5319	2,3852	1,223	4,484
9	0,4367	0,5346	2,3866	1,224	4,464
10	0,4386	0,5373	2,3880	1,225	4,444
11	0,4405	0,5401	2,3898	1,226	4,424
12	0,4424	0,5429	2,3916	1,227	4,404
13	0,4444	0,5457	2,3934	1,228	4,385
14	0,4464	0,5486	2,3956	1,229	4,366
15	0,4484	0,5515	2,3978	1,230	4,347
16	0,4504	0,5545	2,4004	1,231	4,328
17	0,4524	0,5575	2,4030	1,232	4,310
18	0,4545	0,5605	2,4055	1,233	4,291
19	0,4566	0,5635	2,4081	1,234	4,273
20	0,4587	0,5665	2,4106	1,235	4,255
21	0,4608	0,5696	2,4135	1,236	4,237
22	0,4630	0,5727	2,4164	1,237	4,219

Ursprüngliche Saccharometer-Anzeige der Zuckerlösung	Alkoholfactoren für die scheinbare Attenuation	Alkoholfactoren für die wirkliche Attenuation	Attenuations-Differenz	Attenuations-Quotienten	Werth von $\frac{c}{b}$
= p	= a	= b	= c	= q	
23	0,4652	0,5758	2,4193	1,238	4,201
24	0,4647	0,5790	2,4225	1,239	4,183
25	0,4696	0,5823	2,4262	1,240	4,166
26	0,4718	0,5856	2,4298	1,241	4,149
27	0,4741	0,5889	2,4334	1,242	4,132
28	0,4764	0,5922	2,4370	1,243	4,115
29	0,4787	0,5955	2,4406	1,244	4,098
30	0,4810	0,5989	2,4444	1,245	4,081

Folgendes Beispiel diene zum bessern Verständniß des Gebrauchs jener Zahlenverhältnisse. Eine gegohrene Zuckerlösung zeigte bei 17,5° C. am Saccharometer 1,300 Procent = m, nach dem Verkochen des Alkohols und Zurückführung durch Wasserzusatz auf das ursprüngliche Gewicht zeige sie bei derselben Temperatur 3,500 Proc. = n. Daraus berechnet sich die Attenuationsdifferenz D = 3,500 — 1,300 = 2,200. Setzen wir hiernach eine ursprüngliche Lösung mit mittlerem Zuckergehalte von etwa 12 Proc. voraus, welchem der Attenuations-Quotient q = 1,227 nach der Tabelle entspricht, so berechnet sich vorläufig für den Werth von $p = \left(\frac{2,200}{1,227 - 1}\right) + 3,50$ oder $\frac{2,200}{0,227} + 3,50 = 9,69 + 3,50 =$ 13,19 Proc. Diese Zahl entspricht dem ursprünglichen Zuckergehalt annäherungsweise. Einem Zuckergehalte von 13 Proc. entspricht aber der Attenuations-Quotient 1,228, woraus sich der wahre ursprüngliche Zuckergehalt der Flüssigkeit berechnet zu 13,149 Proc. Der diesem ursprünglichen Zuckergehalte der Flüssigkeit zukommende Alkoholfactor für die wirkliche Attenuation b ist nach der Tabelle 0,5457, folglich der wahre Alkoholgehalt der gegohrenen Flüssigkeit A = (13,149 — 3,500) 0,5457 = 5,265 Procent.

Da die Angaben des Saccharometers nicht immer ganz zuverlässig sind, so empfiehlt es sich, direct das specifische Gewicht der Flüssigkeit mittelst eines guten Aräometers oder der von dem Mechaniker Westphal in Celle construirten Wage, die sich der Bequemlichkeit ihrer Anwendung wegen sehr für diesen Zweck eignet, zu bestimmen und daraus nach einer vorliegenden Tabelle die zugehörigen saccharometrischen Procente zu finden. Eine solche, von Balling für reine Zuckerlösungen entworfene Tabelle mag hier mitgetheilt werden:

Gewichts-procente Zucker	Spec. Gew. bei 17,5° C.	Gewichts-procente Zucker	Spec. Gew. bei 17,5° C.	Gewichts-procente Zucker	Spec. Gew. bei 17,5° C.
1	1,0040	26	1,1106	51	1,2385
2	1,0080	27	1,1153	52	1,2441
3	1,0120	28	1,1200	53	1,2497
4	1,0160	29	1,1247	54	1,2553
5	1,0200	30	1,1295	55	1,2610
6	1,0240	31	1,1343	56	1,2667
7	1,0281	32	1,1391	57	1,2725
8	1,0322	33	1,1440	58	1,2783
9	1,0363	34	1,1490	59	1,2841
10	1,0404	35	1,1540	60	1,2900
11	1,0446	36	1,1590	61	1,2959
12	1,0488	37	1,1641	62	1,3019
13	1,0530	38	1,1692	63	1,3079
14	1,0572	39	1,1743	64	1,3139
15	1,0614	40	1,1794	65	1,3199
16	1,0657	41	1,1846	66	1,3260
17	1,0700	42	1,1898	67	1,3321
18	1,0744	43	1,1951	68	1,3383
19	1,0788	44	1,2004	69	1,3445
20	1,0832	45	1,2057	70	1,3507
21	1,0877	46	1,2111	71	1,3570
22	1,0922	47	1,2165	72	1,3633
23	1,0967	48	1,2219	73	1,3696
24	1,1013	49	1,2274	74	1,3760
25	1,1059	50	1,2329	75	1,3824

§. 50. Die wichtigsten landwirthschaftlich-technischen Gewerbe, welche auf der Benutzung des alkoholischen Gährungsprocesses beruhen, sind: die Weinbereitung, die Bierbrauerei und die Branntweinbrennerei. Der diesem Lehrbuche gesteckte beschränkte Umfang erlaubt keine ausführliche theoretisch praktische Erläuterung über diese in den Betrieb der Landwirthschaft zum Theil tief eingreifenden Gewerbe. Es muß deshalb auf die diesen Gegenstand speciell behandelnden Schriften verwiesen werden, wie z. B. **Otto**, „Lehrbuch der rationellen Praxis der landwirthschaftlichen Gewerbe", **Balling** „Gährungschemie" ꝛc. Wir beschränken uns hier auf einen kurzen Abriß der auf diese Gewerbe bezüglichen Grundlagen.

Die Weinbereitung. Ohne nähere Bezeichnung versteht man unter **Wein** den durch alkoholische Gährung veränderten Saft der Weintraube. Im weiteren Sinne des Wortes umfaßt dasselbe aber auch alle übrigen durch Gährung umgewandelten Fruchtsäfte. Ist der darin enthaltene Zucker schon von vornherein Fruchtzucker, so sind zugleich die übrigen Bedingungen, durch welche solche Säfte von selbst in Gährung übergehen, und den Gährungsproceß ungestört durchmachen, darin vereinigt. Man unterwirft aber auch rohrzuckerhaltige Pflanzensäfte der

alkoholischen Gährung, um entweder ein weiniges Getränk daraus zu bereiten, oder auch zum Behufe der Alkoholgewinnung. Der Rohrzucker ist nicht direct gährungsfähig, wird es vielmehr erst in Folge seiner Umwandlung in Fruchtzucker; hierzu ist aber die Gegenwart von freier Säure erforderlich, welche den rohrzuckerhaltigen Pflanzensäften fehlt und außerdem bedarf es eines Zusatzes von Hefe. Dadurch wird die Bereitung weinartiger Flüssigkeiten aus solchen Säften erschwert, macht wenigstens einen vorbereitenden Proceß nothwendig. Dasselbe gilt auch von der Gährung der Milch, in welcher der an und für sich gleichfalls nicht gährungsfähige Milchzucker das alkoholerzeugende Material abgiebt. Die Bereitung des Weines aus Traubensaft ist von den ältesten Zeiten her bekannt. In der Bibel wird von Noah erzählt, daß er Wein gebaut habe; es ist also zugleich von der Cultur des Weinstockes die Rede, ohne welche auch noch jetzt nirgends die Weinbereitung geschieht, da der wildwachsende Weinstock keine brauchbaren Trauben liefert, vielmehr die Qualification der Weintrauben für die Weinbereitung von der Cultur des Weinstockes wesentlich abhängig ist. Das was die Cultur zu leisten im Stande ist, zeigt sich zunächst bedingt durch klimatische Verhältnisse. In Deutschland sind nur die südlichen und westlichen Theile zum lohnenden Weinbau geeignet und auch dort muß die Qualität des Ertrages günstiger Jahre ersetzen, was an durchschnittlicher Reichlichkeit des Ertrages in Folge oft wiederkehrender ungünstiger klimatischer Einwirkungen abgeht. Der Weinbau im mittleren Deutschland (Meißen, Naumburg, Grüneberg), so unentbehrlich er auch für die Gegenden, wo er einmal besteht, sein mag, und so große Sorgfalt auf ihn gerade hier verwendet wird, dürfte wohl niemals aufhören, mehr Gegenstand des Spottes als dankbarer Anerkennung zu sein. Als mittlere Temperatur während der Periode seines Wachsthums verlangt der Wein mindestens 15° C., und während der Sommermonate 18—19°. Gleich der diese Temperatur nicht erreichenden Sommerwärme wirkt auch die tropische Hitze nachtheilig; die wahrhaft lohnende Weincultur reicht also von der subtropischen Zone bis in den südlichen Theil der Zone des gemäßigten Klimas. Innerhalb dieser Grenzen wirkt größere Wärme auf vermehrten Zuckergehalt des Saftes, geringere Wärme auf Vermehrung der Säure; eine gewisse Menge der letzteren aber neben dem gehörigen Zuckergehalt, zugleich günstiger Einwirkung der Boden- und Feuchtigkeits-Verhältnisse, ferner der Varietätscharakter der Traube, sorgfältige Cultur und sachgemäße technische Behandlung bedingen den besonderen Werth unserer besseren vaterländischen Weine. Die Ernte der Weintrauben oder die Weinlese wird bis zu der Zeit hinausgeschoben, wo die Trauben den möglichst größten durch die Jahreswitterung erreichbaren Grad der Reife haben, ohne jedoch schon durch Nässe und Kälte der Gefahr des Faulens ausgesetzt zu sein. In wärmeren Ländern läßt man zur Erzielung gewisser Weine (Tokayer u. a.) die Trauben am Stocke oder abgeschnitten auf Stroh etwas eintrocknen, um concentrirteren Saft und ein entsprechend gehaltvolleres Gährungsprodukt zu bekommen. Außerdem werden bei der Lese noch alle diejenigen Regeln befolgt, welche sich ent-

weder allgemein auf die Erzielung eines möglichst werthvollen Produktes beziehen, oder darauf berechnet sind, durch besondere Auswahl der besten Trauben aus dem Erzeugnisse des Weinbergs einen vorzüglicheren Wein neben einem minder werthvollen zu gewinnen. — Die Abscheidung des Saftes aus den Trauben heißt das Keltern; den ausgekelterten Saft nennt man Most. Die Trauben werden entweder ganz verwendet, oder die Beeren allein, getrennt von den Kämmen, gekeltert. Das Keltern besteht in der doppelten Operation des Zerquetschens der Beeren und des eigentlichen Saftauspressens; beide Operationen können zu einer einzigen Arbeit vereinigt geschehen oder getrennt verrichtet werden: im ersteren Falle dient dazu der am Boden und an den Seiten durchlöcherte Tretbottich, welcher über der Gährkufe aufgestellt ist und in welchen die Trauben büttenweise geworfen werden; ein oder zwei Arbeiter zerstampfen die Trauben mit den Füßen; der Saft fließt durch die Löcher des Tretbottichs in die Gährkufe und bis letztere hinreichend gefüllt ist, wird mit dem Austreten neuer Portionen Trauben, nachdem jedesmal die Kämme und Hülsen der zuerst eingeschütteten entfernt sind, fortgefahren. Geschieht das Auspressen als besondere Arbeit, so kann das Zerdrücken der Trauben auch durch Treten mit den Füßen bewerkstelligt werden oder man bedient sich dazu hölzerner Keulen, auch wohl eines besonderen Quetschapparates mit geriffelten, nicht zu dicht zusammengestellten hölzernen Walzen, die sich um ihre Axe drehen und zwischen welchen die Trauben hindurchgehen. Als Presse dient meistens eine einfache hölzerne Schraubenpresse mit langem Hebel. Außer diesen einfachsten Pressen hat man andere von verschiedener Construction; auch bedient man sich mit Vortheil der Centrifugalapparate. Die Ausbeute an Most beträgt durchschnittlich 60 bis 70 Proc. vom Gewichte der Trauben. Außer dem eigentlichen Beerensafte kann der Most auch Bestandtheile aus den Hülsen und Kämmen aufnehmen, wenn man ihn eine Zeit lang mit denselben gähren läßt. Hiervon ist namentlich auch bei den Rothweinen der Farbstoff und der Gehalt an abstringirenden Bestandtheilen abhängig, welche aus den Hülsen extrahirt werden, während der eigentliche Saft, selbst rother Trauben, farblos ist. — Die Bestandtheile des Weinmostes (außer Wasser) sind: Fruchtzucker, stickstoffhaltige eiweiß- oder pflanzenleimartige Verbindungen, eine schleimige oder pectinartige Substanz, gefärbte, eigenthümlich aromatisch riechende und sonstige nicht genauer unterschiedene Stoffe, organische Säuren, darunter besonders Weinsteinsäure, entweder nur als saures Kalium-, theilweise auch Natrium- und Calcium-Salz, oder auch zum Theil frei; die unorganischen Bestandtheile, $^1/_4$ bis $^1/_2$ Proc. vom Gewichte des Mostes betragend, bestehen zum größten Theile aus Kalk und Phosphorsäure. Außer den eigentlich aufgelösten Substanzen enthält der Most auch fein zertheilte unlösliche Partikelchen aus dem Beerenfleische. Von den festen im Moste aufgelösten Stoffen ist der Traubenzucker (Fruchtzucker) der gegen die anderen weit überwiegende: seine Menge beträgt zwischen 10 und 30 Proc. Einen Ausdruck für die Gesammtmenge der aufgelösten Stoffe giebt das specifische Gewicht des Mostes oder dasselbe auf Saccharometerprocente übertragen. In

welchem Verhältnisse diese Gesammtmenge zu der Zucker- und Säuremenge steht, ersehen wir aus den hierauf bezüglichen Untersuchungen Fehling's über Traubenmoste der Jahrgänge 1848 und 1849 aus der Nähe von Stuttgart. Die Resultate sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt und die von Balling für die ursprünglich angegebenen Grade der Mostwage auf Saccharometerprocente übertragenen Zahlen darin aufgenommen:

Concentration des Mostes in Saccharometerprocenten	Gehalt des Mostes an Zucker	Säuren
14,428	12,0	0,35
15,139	12,5	1,13
15,139	12,7	0,36
15,604	13,4	1,00
15,837	13,9	0,81
16,767	14,7	1,10
16,767	15,0	1,12
17,000	14,4	0,29
18,135	16,8	0,41
18,136	17,0	0,33
18,818	15,5	1,10
20,177	18,5	1,00
20,400	18,7	0,89
21,288	18,2	1,28
21,733	18,8	0,90
22,622	20,4	0,37
22,844	21,3	0,91
	21,3	1,10

Ueber den relativen Gehalt des Mostes an festen Bestandtheilen mag noch eine Analyse von drei verschiedenen reifen rheinischen Beeren aus dem Jahre 1868 angeführt werden. Der Saft dieser Beeren enthielt in 1000 Theilen:

Feste Bestandtheile . .	164,4	189,7	204,6
Zucker	149,9	162,4	174,0
Freie Säure	7,2	6,8	4,8
Asche	2,7	3,0	4,0
Letztere enthielt in 100 Theilen:			
Phosphorsäure	16,6	16,1	14,0
Kali	64,2	66,3	71,4
Magnesia	4,7	2,8	2,6

Den Zuckergehalt des Mostes kann man künstlich vermehren, entweder indem man geradezu Traubenzucker zusetzt, oder indem man einen Theil des Mostes eindampft und dabei die Säure theilweise durch Kalk vorsichtig neutralisirt, darauf von dem eingedickten Syrup, nachdem er erkaltet ist, und die Calciumsalze nebst Weinstein sich abgesetzt haben, dem zu verstärkenden Moste so viel zusetzt, daß der begehrte Concentrationsgrad erreicht wird. Es ist viel darüber gestritten worden, ob diese

Behandlung des Weines, welche man (nach dem früher besonders dafür wirkenden französischen Chemiker Chaptal) Chaptalisiren nennt, eine Verfälschung sei. Die Frage läßt sich wissenschaftlich nicht entscheiden, sondern verlangt zur richtigen Beurtheilung den Standpunkt des Handelsverkehrs oder einer Vereinbarung über bestimmte das Urtheil motivirende Grundsätze. Der Zusatz von Traubenzucker zu saurem Most wird nach Gall (dessen Schrift „über Darstellung sehr guter Mittelweine aus unreifen Trauben" das Technische dieses Gegenstandes ausführlich behandelt) als Gallisiren bezeichnet. Petiot läßt die Trestern, welche noch bouquetbildende Substanzen enthalten, mit Zuckerlösung gähren und erzeugt dadurch noch einen trinkbaren Wein (petiotisirter Wein).

Die zur Einleitung des Gährungsprocesses nöthige Berührung mit der Luft erfährt der Most schon während des Kelterns. Da die Gährung ohne Hefezusatz erfolgt, so können die Keime der Hefepilze nur durch die Luft zu dem Moste gelangen; die nöthige Berührung mit der Luft wird dadurch erreicht, daß man den Wein mit breiten Schaufeln umrührt oder vermittelst eines Blasebalges Luft hindurchtreibt &c. Die Gährgefäße sind hölzerne Bottiche, deren kubischer Inhalt mindestens $^1/_{10}$ größer ist, als dem eingefüllten Most-Quantum entspricht, damit für das Steigen der Flüssigkeit bei der Gährung der gehörige Raum bleibe. Statt der hölzernen werden auch steinerne Gährungsgefäße angewandt; erstere sind im Allgemeinen vorzuziehen, weil sie bessere Reinigung gestatten. Ob die Bottiche am besten ganz offen sind, und die Luft zu der Oberfläche der gährenden Flüssigkeit frei hinzutreten dürfe, oder zweckmäßiger ganz abzuhalten sei, indem man luftdicht schließende Deckel auflegt, in deren Mitte sich nur ein zur Ableitung der Kohlensäure dienendes und unter Wasser mündendes Rohr befindet, ist eine von den viel sowohl wissenschaftlich erörterten als praktisch durchexperimentirten Fragen, auf welche ein einfaches Ja oder Nein nicht paßt, da je nach Umständen das eine oder das andere richtiger sein kann. Die Luft muß unbedingt abgehalten werden, wo irgend Disposition zur Essigbildung vorhanden ist, möge diese durch hohe Lufttemperatur oder fehlerhafte Beschaffenheit des Mostes hervorgebracht sein. Für den Zutritt der Luft hat man besonders diejenigen Argumente geltend gemacht, wonach auch die Behandlung des Bieres bei der Untergährung motivirt wird. Der Charakter der Weingährung ist allerdings derjenige der Untergährung, es ist aber keineswegs als entschieden anzusehen, daß diese durch Aufnahme von Sauerstoff Seitens der gährenden Flüssigkeit ihren normalen Typus annehme. Die Zeitdauer der Gährung richtet sich hauptsächlich nach der Temperatur und letztere ist theils von der Luftwärme in dem Local, theils von den Bedingungen abhängig, welche auf die durch den Gährungsproceß selbst erzeugte Wärme Bezug haben. Unter den gewöhnlichen Umständen dauert der Proceß 6 bis 10 Tage. Die bei der Gährung ausgeschiedene Hefe bildet zugleich mit Weinstein (der mit zunehmendem Alkoholgehalte weniger löslich wird), den im Moste suspendirt gewesenen festen Stoffen, Farbstoff &c., einen braungelben schlammigen Bodensatz; ihre Menge fand man bei einem Versuche = 1,09 Proc. im breiigen Zustande, oder auf trockne

Substanz zurückgeführt 0,36 Proc. vom Gewichte des (21 Saccharometergrade haltenden) Mostes, entsprechend 4 Proc. vom Gewichte des erzeugten Alkohols. Haben die Gährungserscheinungen in dem Gährbottich aufgehört oder sind sie auf ein Minimum zurückgesunken, so ist die Gährung darum noch nicht als vollendet anzusehen, sondern nur das erste und Haupt-Stadium derselben beendigt. — Man bringt den Wein alsdann getrennt von dem hefigen Bodensatze auf große Stückfässer aus Eichenholz, in welchen er die langsamere und lange dauernde Nachgährung durchläuft, indem er dabei vor dem Zutritte der Luft geschützt erhalten wird. Die Abscheidung von Hefe und Weinstein, letzterer als dünne krystallinische Kruste und die innere Fläche des Fasses überkleidend, setzt sich fort zugleich mit allen chemischen Veränderungen, welche dem alkoholischen Gährungsprocesse eigenthümlich sind oder ihn begleiten, und es vollendet sich die Klärung des Weines. — Wenn die Nachgährung beendigt ist, wird der Wein auf Lagerfässer klar abgestochen, und vollendet auf denselben, vor Luftzutritt sorgfältig geschützt, nach und nach diejenigen bis jetzt noch wenig erforschten chemischen Vorgänge, durch welche sich das Bouquet entwickelt, indem der Alkohol und die übrigen Bestandtheile auf einander einwirken. Aus dem Holze der Fässer löst er Gerbstoff und färbende Substanzen auf und durch die Poren des Holzes verdunstet beständig Wasser, während Alkohol, Salz ꝛc. diesem Wasserverluste entsprechend sich immer mehr in dem Weine concentriren, da man, um die Fässer spundvoll zu erhalten, den Volumverlust durch Wein derselben Art ersetzt.

Die moussirenden Weine, unter welchen der Champagner der vorzüglichste ist, verdanken ihre Eigenthümlichkeit der Art und Weise, wie sie bei der Nachgährung in verschlossenen Flaschen dahin behandelt werden, daß die durch den Gährungsproceß entstehende Kohlensäure nicht entweichen kann, die Hefe aber und andere unlösliche Stoffe, welche sich zugleich bilden, aus der Flasche entfernt werden, ohne daß der Wein die (im freien Zustande) sein mehrfaches Volum betragende Kohlensäure dabei verliert. Die in der Champagne wachsenden Weine eignen sich ganz besonders zu Schaumwein, weil sie an und für sich fein und wohlschmeckend, dabei aber nicht zu gehaltvoll sind, um für eine kräftige Nachgährung disponirt zu sein. Bei der Lese der Trauben verfährt man mit großer Auswahl, und keltert mit der Vorsicht, daß der unter schwachem Drucke aus der Presse zuerst abfließende Most gesondert aufgefangen wird. Nachdem dieser Most 1 bis $1\frac{1}{2}$ Tage lang in Kufen gestanden und sich von den Unreinigkeiten abgeklärt hat, kommt er auf Fässer, aus deren Spund die Hefe abfließt und in welchen er die Hauptgährung durchmacht. Ist dieselbe beendet, so läßt man den Wein noch einige Zeit lagern, versetzt ihn in einem möglichst kühlen Raume, zum Zwecke des Schönens, d. i. der Fällung von Gerbsäure, Pflanzenleim und der eine schwache Trübung bewirkenden festen Substanzen, mit Hausenblaselösung ($\frac{1}{2}$ Loth Hausenblase auf 100 Flaschen), fügt statt des nicht mehr in hinreichender Menge vorhandenen Zuckers eine Auflösung von 3 Volum-Procenten einer Zuckerlösung zu, welche aus gleichen Theilen reinen Zuckers und Wein bereitet ist, füllt ihn in die bekannten

starkwandigen Flaschen, in welchen bei einer Temperatur von etwa 20° C. die Nachgährung alsbald beginnt, was man an der Trübung und dem Hefeabsatz, welcher sich bildet, auch am Zerspringen einer Anzahl der mit fest aufgesetztem Korke verschlossenen Flaschen, bemerkt. Die Flaschen kommen, wenn die Abscheidung von Hefe aufgehört hat, in einen kühleren Raum, werden hier auf Brettern, den Hals nach unten gekehrt, aufgestellt, und durch öfter wiederholte Erschütterung wird bewirkt, daß die Hefe sich im Halse unmittelbar über dem Pfropfen ansammelt; es wird dann, während die Flaschen die umgekehrte Stellung behalten, der Pfropf so weit gelüftet, daß der Kohlensäuredunst die Hefe herausstoßen kann, diese Procedur und das mit einer besondern Vorrichtung bewirkte Auffüllen noch einmal wiederholt, darauf das luftdichte Zupfropfen, Bedrahten des Pfropfens und seine Ueberkleidung mit Harz oder Stanniol bewerkstelligt. Die ganze Behandlung des moussirenden Weins, bis er verkäuflich ist, dauert $1\frac{1}{2}$ bis 2 Jahre. Seine Haltbarkeit beruht darauf, daß, wie es bei den süßen Weinen wärmerer Klimate der Fall ist, die der Verwandlung in fermentartig wirkende Stoffe fähigen Bestandtheile des Weines ein hinreichendes Quantum Zucker zur Seite hatten, um durch dessen Gährung in Form von Hefe vollständig ausgeschieden zu werden; es muß also immer noch etwas unzersetzter Zucker übrig geblieben sein, und würde die fortgesetzte saccharometrische Prüfung des gährenden Mostes mit Anwendung der Attenuationsverhältnisse für die Champagnerfabrikation sehr zu empfehlen sein.

Die Zusammensetzung des Weines ist nun, was seine Hauptbestandtheile betrifft, bekannt; von den in geringerer Menge darin enthaltenen Stoffen, welche den feineren Theil des Bouquets ausmachen, und für seinen Werth so sehr entscheiden, hat die chemische Untersuchung bisher keine Auskunft geben können. Daß der Wein außer Wasser, Alkohol, Weinstein, freier Weinsteinsäure und Citronensäure, unzersetztem Zucker, stickstoffhaltiger fermentbildender Substanz, Gerbstoff, Farbstoff und den unorganischen Bestandtheilen, welche Stoffe sämmtlich durch Reagentien mehr oder weniger leicht nachzuweisen und genau zu unterscheiden sind, noch besondere den Geruch und Geschmack afficirende organische Substanzen enthalten müsse, sagt uns aber unser Geschmacks- und Geruchs-Sinn; denn ein aus den zuerst genannten Stoffen zusammengesetztes Gemisch würde Niemand für Wein halten. Durch den Versuch, aus den flüchtigen Bestandtheilen des Weines den Stoff abzuscheiden, welcher den specifischen Weingeruch bedingt, gelangten Liebig und Pelouze zur Entdeckung des Oenanthäthers. Dieser Stoff wird durch Destillation großer Mengen Wein oder von Weinhefe mit Wasser gewonnen, wobei er zuletzt übergeht; er ist eine leicht bewegliche, stark nach Wein riechende, aber unangenehm schmeckende Flüssigkeit, in Wasser fast gar nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich, siedet bei 224°. Die Menge dieses Aethers scheint nicht mehr als $\frac{1}{40000}$ vom Gewichte des Weines zu betragen. Er gehört wahrscheinlich geringen und guten Weinsorten in gleicher Weise an, und findet sich in Quantitäten darin, welche bei werthvolleren Weinen nicht größer oder kleiner sind als bei geringeren. Der in jeder Weinsorte verschiedene feinere Theil des Bouquets, welcher

sich der Untersuchung entzieht (nach der Destillation des Weines findet man ihn weder in dem Destillate noch in dem Rückstande), entsteht ebenso wie der Oenanthäther erst durch die Gährung und besteht wahrscheinlich aus zusammengesetzten Aethern. Wesentlich verschieden davon sind gewisse aromatische Bestandtheile der frischen Trauben, z. B. das charakteristische Arom des Muskateller-Weines, welches sich auch in der Salvia Sclarea findet. — Durch vergleichende Untersuchung verschiedener Weine auf ihren reellen Gehalt an Alkohol, Verdampfungsrückstand (Extract) und Säure ist man bemüht gewesen, die chemische Analyse für die objective Feststellung des Werthunterschiedes der Weine nutzbar zu machen, und hat bald den Alkoholgehalt, bald die geringere Säuremenge, bald den geringeren Gehalt an Zucker und übrigen Extractbestandtheilen neben vermindertem Säuregehalt als praktisch brauchbaren Maßstab für die Güte und den Werth der Weine aufzufinden geglaubt. Es läßt sich nicht leugnen, daß zwischen diesen Zusammensetzungsverhältnissen und den nur durch die Zunge zu erkennenden Unterschieden ein gewisser Zusammenhang bestehen mag, und daß Untersuchungen auf jene Hauptbestandtheile einen ebenso werthvollen Beitrag zur Werthbestimmung der Weine abgeben, wie saccharometrische Prüfungen des Mostes über die Güte der Trauben entscheiden helfen. Außerdem sind solche Untersuchungen aber schon darum eine verdienstliche Aufgabe für den Chemiker, weil ohne dieselben sichere Grundlagen zu einem Urtheile über die Bedeutung des Weines als belebendes und kräftigendes, bei Mißbrauch verderblich auf unsern Organismus wirkendes Getränk nicht zu gewinnen sein würden. — Dem Alkoholgehalte nach kann man Weine, welche über 10 Gewichtsprocente Alkohol enthalten, zu den schwereren, diejenigen, deren Alkoholprocente unter 7,5 betragen, zu den leichteren zählen. Die berauschende Wirkung scheint aber nicht ausschließlich von Alkohol herzurühren, sondern durch das Zusammenwirken desselben mit den Extract- und Bouquetbestandtheilen sehr modificirt zu sein. Der Extractgehalt vermindert sich bei einem und demselben Weine mit fortgesetzter Gährung, ist daher bei jungen Weinen immer zu groß, um den Werth der betreffenden Weinsorte bezeichnen helfen zu können. In älteren völlig ausgegohrenen Rhein- und Moselweinen fand Lüdersdorff etwas über oder unter 2 Proc., Fresenius in 4 Sorten junger Rheingauweine von 4,2 bis 10,5 Proc. Extract; in Ausbruchweinen, z. B. Tokayer, steigt er bis über 20 Proc. — Die Süßigkeit der Weine wird zuweilen durch Glycerin erhöht, von dem in österreichischen Weinen 2,6 Proc. vorkommen; mit dem Alter verschwindet der Glyceringehalt allmälig. Das Glycerin wird den Weinen jetzt häufig zugesetzt (Scheelisiren), wie ja bekanntlich die künstliche Weinfabrikation sich leider zu einer sehr ausgedehnten Industrie entwickelt hat. — Die Säuremenge (Weinsäure) schwankt zwischen 0,2 und 0,7; bei südlichen Weinen wird sie sehr klein.

§. 51. Die Bierbrauerei. Auf der Umwandlung der in mehligen Früchten enthaltenen Stärke in Zucker durch Diastase (s. weiter unten beim Artikel: Stärke) beruht die Möglichkeit, aus Getreide zuckerhaltige Extracte zu bereiten, welche der alkoholischen Gährung fähig sind. Das

Bier ist ein auf diese Weise dargestelltes geistiges Getränk, dessen Bereitung, obgleich unzweifelhaft späteren Ursprungs als der Wein, doch schon im fernsten Alterthume und bei verschiedenen Völkerschaften aller Erdtheile bekannt war. Die Entdecker Amerikas berichten von einer Art Maisbier, welches sie bei den Peruanern fanden, Mungo Park von einem Hirsebier im Innern Afrikas; in China ist ein aus Reis dargestelltes Getränk dieser Art seit den ältesten Zeiten bekannt, in Ostindien wird es aus demselben Material bereitet. Diodor von Sicilien berichtet, daß Osiris (gegen 2000 Jahre v. Chr.) in Aegypten das Bier als Stellvertreter des Weines eingeführt habe. Den alten Griechen ist es nach dem Zeugnisse von Archilogus (720 v. Chr.), Aeschylus und Sophokles gleichfalls bekannt gewesen. Bei den Römern und Galliern hieß es Cerevisia (von Ceres und vis, also „Kraft aus Getreide"). Tacitus sagt aus, daß die alten Deutschen aus Gerste ein weinartiges Getränk bereiteten. Von welcher Qualität das den Römern bekannte Bier gewesen sein mag, läßt sich aus einem griechischen Spottgedicht des Kaisers Julian beurtheilen, worin er das Bier dem Wein gegenüberstellt, und ihm zuruft: „Jupiters Sohn (Bacchus) hat einen so süßen Geruch wie Nektar, der deinige ist wie von einem Bock". Der als Erfinder des Bieres gepriesene König von Flandern und Brabant Gambrinus oder Gambrinius ist eine mythische Person aus alten Zunftbüchern.

Zu den bierähnlichen Erzeugnissen, welche in älteren Zeiten aus mehligen Früchten bereitet wurden, ist wahrscheinlich, ähnlich wie der Kwas jetzt noch bei den Russen, das Bucha in Oberägypten zubereitet wird, nur ungemalztes Getreide verwendet worden, und haben dieselben daher neben vieler Milchsäure wenig Alkohol enthalten. Statt anderweitigen Gewürzes, welches früher als Zuthat zur Verbesserung des Geschmackes und um der Haltbarkeit willen diente, ist in Deutschland seit der Mitte des 9. Jahrhunderts der Hopfen in Gebrauch gekommen.

Nach der zum Bierbrauen verwendeten Getreideart, nach dem stärkeren oder schwächeren Zusatze von Hopfen, nach dem Gehalte an Alkohol, Extractsubstanz und Kohlensäure, nach der Farbe, dem Alter, der Dauerhaftigkeit, nach der Art des Brauens ꝛc. lassen sich unzählige Arten von Bier unterscheiden. Die besonderen Bezeichnungen der einzelnen Biere beziehen sich theils auf diese seine Beschaffenheit bedingenden Umstände, theils sind sie von den Ländern und Orten entnommen, wo beim Brauen nach bestimmten unabänderlichen Normen verfahren wird. Von den Getreidearten wird überwiegend Gerste, minder häufig Weizen, auch wohl Hafer zum Brauen verwendet. Die Stärke der Biere, d. i. ihr Gehalt an Alkohol und Extract, ist von dem Verhältniß des zu einem großen Quantum Bier verbrauchten Malzes, von der Güte des letzteren und der mehr oder minder vollständigen Ausnutzung seiner Bestandtheile abhängig. Der mehr oder minder aromatisch bittere Geschmack rührt von der Menge, Qualität und Behandlung des verbrauchten Hopfens her. Die Farbe ist bedingt durch die Art der Darrung des Malzes und der Zeitdauer des Würzekochens. Das Alter und die Haltbarkeit ist bei einzelnen

Bieren schon durch die Bezeichnung „Lagerbier" ausgedrückt, die Art des Brauens u. a. durch die Ausdrücke „obergährig" und „untergährig". Wenn in Deutschland das „Bayerische Bier" eine immer größere Verbreitung gefunden hat, so beruht dies nicht auf einer durch das Gesetz der Mode dictirten Nachahmung, sondern einfach darauf, daß dort früher als in den meisten übrigen deutschen Ländern ein durchaus gutes, d. i. wohlschmeckendes, haltbares und dem Organismus zuträgliches Bier nach technischen Grundsätzen gebraut worden ist, welche sich allenthalben, wo man sie befolgte, bewährt haben.

Das zunächst wichtigste Geschäft des Brauens ist die Malzbereitung. Das Malz ist das Hauptmaterial zum Bierbrauen, und von seiner Güte das Gelingen des Processes in Bezug auf Gehalt und Qualität des Bieres wesentlich abhängig. Ohne auf andere Getreidearten weitere Rücksicht zu nehmen, soll hier nur von der Gerste und ihrer Verarbeitung zu Malz die Rede sein. Lermer fand trockene Gerste folgendermaßen zusammengesetzt:

Stärkemehl	63,43
Eiweißstoffe	16,25
Dextrin	6,64
Fettes Oel	3,08
Gerbsäure und Bitterstoff . .	Spuren
Cellulose	7,10
Asche und sonstige Bestandtheile	3,15

Da das Malzen weiter nichts als ein richtig geleiteter und zur rechten Zeit unterbrochener Keimungsproceß ist, und zugleich das gleichartige Fortschreiten desselben in allen Theilen einer Gerstenquantität, welche dieser Operation unterworfen wird, nothwendig erscheint, so ergiebt sich daraus als Anforderung an die zur Malzbereitung bestimmte Gerste, daß sie unkrautfrei, von gesunder gleichförmiger und keimfähiger Beschaffenheit sei. Außerdem zieht man zur Malzbereitung eine Gerste vor, welche ein volles mehliges Korn darbietet, und von welcher man sich wo möglich vergewissert hat, daß sie nicht auf zu stark gedüngtem Boden gewachsen sei. Zum Keimen ist bei der Gerste ebenso wie bei jedem andern Pflanzensamen erforderlich: Feuchtigkeit, Zutritt von Sauerstoff und ein gewisser Wärmegrad. Diesen Bedingungen muß also bei der Malzbereitung entsprochen und zugleich müssen sie, namentlich die Wärme, möglichst genau auf das richtige Maß gebracht und darauf erhalten werden. Der Luftzutritt kann insoweit völlig unbeschränkt sein, als er nicht eine Austrocknung der im Wachsen begriffenen jungen Wurzelorgane bewirkt. Das zum Keimen nöthige Wasser empfängt die Gerste durch den ersten Theil der Malzoperation, welchen man das Einquellen oder Weichen nennt. Bevor aber das Malz zu diesem Zwecke in die Quellbottiche kommt, wird es möglichst sorgfältig von Staub und andern fremden Beimengungen befreit, zu welchem Zwecke besondere Maschinen, unter denen sich die Sortir-Maschine von Schwalbe & Sohn in Chemnitz besonders gut bewährt, benutzt werden. In die Quellbottiche gießt man nun zuerst das nöthige Wasser und schüttet dann

nach und nach unter Umrühren die Gerste hinein, damit die Spreu und die tauben Körner, welche zur Säuerung und Fäulniß Veranlassung geben würden, und welche ihres geringeren specifischen Gewichtes wegen oben auf schwimmen, entfernt werden können. Die Gerste muß ganz vom Wasser bedeckt und der Bottich geräumig genug sein (auf 1 Hektoliter 0,13 Cubikmeter Raum), um zugleich der beim Anquellen der Gerste stattfindenden Volumsvermehrung zu entsprechen. Indem Wasser in das Korn eindringt, wird aus diesem, namentlich aus der Hülse, ein Theil der löslichen Stoffe extrahirt, wovon das Einweichwasser sich gelblich färbt. Dasselbe muß daher während des Quellens ein paar Mal abgelassen und durch frisches ersetzt werden. Auch kann man, wie schon Ende vorigen Jahrhunderts von Paupier empfohlen wurde, zweckmäßig das Wasser fortwährend zu- und abfließen lassen. Außerdem ist es ganz vortheilhaft, nach dem Abfließen des Wassers die Körner einige Stunden ohne Wasser stehen zu lassen, damit sie einige Zeit mit der Luft in Berührung kommen. Das Weichen wird so lange fortgesetzt, bis die Gerste gleichmäßig durchweicht ist, d. h. nicht bis zum Milchigwerden des Korns, sondern etwa so weit, daß, wenn die Spitze abgebrochen ist, sich mit dem Korn auf einer rauhen Fläche ein kreideartiger Strich machen läßt, oder bis das mit einem Messer durchschnittene Korn in der Mitte noch einen trocknen weißen Kern zeigt. Dieser Zeitpunkt ist bei einer Temperatur von 15° C. (welche sich als die hierfür günstigste zeigt) nach etwa zwei- bis dreimal vierundzwanzig Stunden eingetreten, und die Gerste enthält nun, ohne daß bis dahin die Keimungsfähigkeit beeinträchtigt wurde, gerade diejenige Menge von Wasser, welche zur Entwickelung des Keimens, soweit sie zur Malzbereitung vorschreiten soll, nothwendig ist. Die Menge des aufgenommenen Wassers oder die dadurch bewirkte Gewichtsvermehrung beträgt bei kleiner Gerste ungefähr 54, bei großer 52 Proc. Das Volumen hat sich bei kleiner Gerste um 44, bei großer um 47,5 Proc. vermehrt. Nachdem das Wasser abgelassen und der adhärirende Schleim abgespült ist, läßt man das letzte Wasser noch 2 bis 3 Stunden abtropfen; das Getreide, welches nun Quellmalz heißt, kommt sodann auf die Keimtenne, so nennt man den gewöhnlich im Souterrain befindlichen und mit gebrannten Steinen ausgelegten Platz, wo der Keimungsproceß vor sich gehen soll. Je gleichmäßiger die Temperatur in diesem Raume ist, um so leichter läßt sich der Keimungsproceß überwachen, da derselbe in der Schnelligkeit seines Fortschreitens hauptsächlich von dem auf das Samenkorn einwirkenden Wärmegrade abhängig ist. Die Luft in dem Raume der Keimtenne darf nicht dumpfig, aber auch nicht zu trocken sein; letzteres ist in der Regel ohnedies nicht der Fall, und stände nur bei zu starkem Luftwechsel zu befürchten. Das zum Keimen nöthige Sauerstoffgas empfängt das Malz hinreichend aus der umgebenden Luft, und es bedarf dazu keiner anderweitigen Hülfeleistung, als welche sich schon aus der Nothwendigkeit ergiebt, der zu starken Erhitzung durch Umarbeitung der Malzhaufen vorzubeugen. Durch dieselbe Ursache wird auch das beim Keimen sich bildende und der Fortsetzung desselben hinderliche Kohlensäuregas

entfernt. — Was die der Keimentwickelung günstigste Temperatur betrifft, so darf man annehmen, daß sie zwischen 15 und 18° C. liegt. Die Gerste keimt zwar noch bei 6 und 7°, aber diese geringe Wärme ist schon darum nicht für die Malzbereitung anzuwenden, weil dadurch der Proceß auf eine den ökonomischen Vortheil zu sehr benachtheiligende Weise verlangsamt wird. Er darf aber ebenso wenig durch zu hohe Steigerung der Temperatur über das richtige Maß beschleunigt werden, weil dies nur auf Kosten der Qualität des Malzes geschieht. — Zuerst formt man aus dem Quellmalze einen Haufen von 2 Fuß Höhe, wenn nämlich die Temperatur der Luft in dem Raume gegen 15° C. beträgt; ist sie höher, so formt man den Haufen niedriger, jedoch nicht unter 1 Fuß; ebenso würde eine entsprechende Erhöhung desselben über 2 Fuß und allenfalls eine Bedeckung mit Säcken nöthig sein, wenn die Temperatur nur 5 bis 10° betragen sollte. In dem so zusammengehäuften Quellmalze tritt alsbald in Folge der das erwachende Leben begleitenden chemischen Processe eine Erwärmung ein; ist dieselbe bei 15° Wärme des Locals nach etwa 12 Stunden auf 18°, oder bei niedrigerer Temperatur und durch dieselbe verzögert auf 20° gestiegen, so muß der Haufen umgestochen werden, wobei besonders darauf Rücksicht genommen wird, daß der zuvor oben und an den Seiten liegende Theil des Malzes nach innen und nach der Mitte zu liegen komme. Das Umstechen erfordert, um den Zweck der gleichmäßigen Durcheinanderarbeitung des Haufens zu erfüllen, große und nur durch lange Uebung zu erreichende Geschicklichkeit in Handhabung der dabei als Werkzeug dienenden hölzernen Malzschippe. Dieselbe Arbeit wiederholt sich bei den folgenden Umformungen, und wird dabei immer wieder die Rücksicht beobachtet, daß die verschiedenen Partien ihre Plätze gegen einander vertauschen. Die Temperatur, welche nach dem ersten Umstechen auf die des Locales gesunken war, erhöht sich alsbald wieder, und hierdurch wird nun aus dem Innern der zu größerer Lebensthätigkeit angeregten Malzkeime heraus eine Verdunstung von Wasser bewirkt, welches, indem es sich tropfbar flüssig verdichtet, das Schwitzen des Malzes bedingt. Zugleich entwickelt sich ein eigenthümlicher obstartiger Geruch, und es beginnt sich das erste Wurzelfäserchen als eine an dem Keimende hervortretende weiße Spitze zu zeigen — das Malz spitzt. Sobald diese Zeichen eingetreten sind, ist sogleich ein neues Umstechen nöthig, und entsprechend der rascher fortschreitenden Neigung des Malzes sich zu erwärmen, die Umformung desselben zu einem niedrigeren (etwa 6 bis 8 Zoll oder bei höherer Temperatur 4—6 Zoll hohen) Keimbeete nöthig. In demselben liegt das Malz, bis die jetzt sich noch rascher entwickelnde Temperatur in der Mitte auf 18° gestiegen ist, worauf ein auf 5 Zoll erniedrigtes neues Beet geformt wird. Die Keimentwickelung schreitet in dieser Zeit rasch vor, und wird auch durch Ermäßigung der Temperatur nicht mehr gehemmt; neben dem zuerst hervortretenden Wurzelfaden kommen noch zwei kürzere zum Vorschein, während der sich zur ersten Blattanlage entwickelnde Theil des Keimes, die Plumula, bei der Gerste von dem Embryo-Ende aus unter der Hülse fortwächst, und darum nicht bemerkt

wird, weil, ehe er an dem andern Ende zum Vorschein kommt, die Keimentwickelung unterbrochen wird. Der Hafer verhält sich in dieser Beziehung ähnlich wie die Gerste, bei Roggen und Weizen dagegen zeigt sich die Plumula oder Blattanlage zugleich mit dem Würzelchen an dem Keimkörperende des Samenkorns. Es wird allgemein angenommen, daß das Licht die Plumula rascher hervorlocke, als im Interesse der Güte des Malzes wünschenswerth ist, und daß überhaupt die erste Periode des Keimens besser unter Abschluß des Lichtes stattfinde; diese Ansicht hat jedoch in ihrer Anwendung auf die Malzbereitung mehr in so weit Geltung, als der Keimungsproceß sich nicht so weit fortsetzen darf, bis das Licht auf die zum Vorschein kommende Plumula einwirken kann, weil damit zugleich eine rasche Aufzehrung der im Albumen niedergelegten organischen Substanzen beginnt, und die Diastase ihre Wirksamkeit verliert, außerdem auch neue Verbindungen entstehen, welche den Geschmack und die Haltbarkeit des Bieres beeinträchtigen. — Das fernere Fortwachsen des Malzes wird mit den besonderen Rücksichten überwacht, daß die Temperatur im Innern der Keimbeete sich nur wenig über 15° C. erhöht, und jedesmal, wenn dies der Fall ist, oder eine ungleichmäßige Entwickelung der Wurzelfäden in den verschiedenen Theilen des bearbeiteten Malzes wahrgenommen wird, eine Umwendung desselben geschieht. Mit besonderer Aufmerksamkeit ist die Beschaffenheit der Würzelchen zu überwachen: sie dürfen kein dürftiges Ansehen darbieten oder wohl gar an den Spitzen vertrocknen, doch darf der mittlere Wurzelfaden an den einzelnen Samenkörnern in seiner Entwickelung den seitlichen nicht zu sehr vorauseilen. Das Absterben der Spitzen ist gewöhnlich eine Folge zu starker Austrocknung oder mechanischer Verletzung; dem ersteren Uebelstande, welcher jedoch in der Regel nicht eintreten soll, begegnet man durch vorsichtiges Ueberbrausen des Malzhaufens mit Wasser von der Temperatur, wie sie gerade in dem Malze ist. Bei gehörig verlangsamtem Wachsthume vermehrt sich die Zahl der Wurzelfäden an jedem Malzkorne auf 5 bis 6, und die später hervorgetretenen kommen in der Länge, welche sie erreichen, den zuerst entwickelten nahe, während bei einem beschleunigten Wachsen die Zahl kleiner ist und die mittleren vorauseilen. Haben die Wurzeln ungefähr die Länge des Kornes erreicht, so krümmen sie sich, und es geht daraus eine Verfilzung des Malzes hervor, welche die Auseinandertheilung beim Umsetzen der Keimbeete erschwert, und nur durch häufige Bearbeitung beschränkt werden kann. Das richtige Ziel des Wachsens darf als erreicht angesehen werden, wenn die Wurzeln die $1\frac{1}{2}$fache Länge des Kornes haben: aus vergleichenden Versuchen weiß man, daß dann die Menge der Diastase am größten ist; durch fortgesetztes Wachsen würde die Diastase sich nicht vermehren, sondern nur ein Theil der Stärke im Albumen des Samenkorns ohne Noth aufgezehrt, also entsprechend der Gehalt des Malzes an werthvoller und für die Alkoholerzeugung in Betracht kommender Substanz vermindert werden.

Die hier beschriebene Methode des Malzens ist zuerst in England in Anwendung gekommen, wurde dann in Wien eingeführt, und da sie

sich von hier aus über Oesterreich und Deutschland verbreitete, wird sie als „Wiener Methode" bezeichnet. Von ihr unterscheidet sich die ältere bayerische Methode. Bei dieser letzteren wird die Gerste zuerst in niedrige Haufen (11 bis 15 Centimeter) gebracht, in denen durch häufiges Umarbeiten jede Temperaturerhöhung so lange vermieden wird, bis zwei oder drei Wurzelkeime erschienen sind. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so wird durch Erhöhung („Zusammensetzen") der Haufen die Temperatur allmälig gesteigert, bis dieselbe 20 bis 25° C. erreicht hat, wobei die Höhe der Haufen 24 bis 30 Centimeter beträgt. Dann beginnt das Korn zu schwitzen, und es muß durch Umstechen dafür gesorgt werden, daß alle Körner nach und nach diesem Schwitzen ausgesetzt werden. Man bezeichnet die erstere Methode auch wohl als die auf „kalten Schweiß", die letztere als die auf „warmen Schweiß".

Die Unterbrechung des Keimens geschieht durch Austrocknung. Diese ist möglichst zu beschleunigen, und wird theils nur an der Luft, theils durch künstliche Wärme bewerkstelligt. Verlangsamtes Trocknen ist der Güte des Malzes nachtheilig, da nach dem Aufhören der Lebensfunctionen im Samenkorn dessen Bestandtheile eine Selbstentmischung erleiden. Das an der Luft getrocknete Malz heißt Luftmalz oder Schwelchmalz, und dienen zu dieser Trocknung sauber gedielte Bodenräume, Schwelchböden, an den Seiten mit verschlossenen Luken versehen, durch welche ein lebhafter Luftzug hervorgebracht wird. Es kommen überhaupt hierbei die allgemeinen Bedingungen beschleunigter Wasserverdunstung für einen gegebenen Temperaturgrad möglichst in Anwendung, nämlich rascher Luftwechsel und Vergrößerung der abzutrocknenden Oberfläche. Letztere Bedingung wird erfüllt, indem man das Malz möglichst dünn ausbreitet und oft wendet. Als Ersatz mangelnden Luftzuges würden künstliche Ventilirvorrichtungen zu empfehlen sein. In den seltensten Fällen, selbst zur Weißbierbrauerei, wird man das Darren des Malzes durch künstliche Wärme entbehren können. Gewöhnlich geht demselben aber wenigstens ein gewisser Grad des Abtrocknens an der Luft voraus, soweit der vorhandene Bodenraum, Wärme oder Trockenheit der Luft es nur irgend begünstigen.

Die Einrichtungen zum Trocknen des Malzes mittelst künstlicher Wärme heißen Malzdarren; der Raum, in welchem sie sich befinden, heißt Darrkammer. Meistens sind die Darren so construirt, daß jeder der langen Seitenwände der Darrkammer parallel eine 3 bis 4 Fuß hohe Mauer aufgeführt ist, welche als vordere Stütze für die pultartig gegen die Wand angelegten Darrhorden dient. Letztere bestehen aus eisernen Rahmen, bespannt mit $1\frac{1}{2}$ Linien starkem Eisendraht, der so dicht zusammenliegt, daß durch die Zwischenräume keine Malzkörner durchfallen können. Statt dieses Drahtgeflechtes wendet man vortheilhafter fein durchlöcherte Eisenplatten an. Anstatt die Darren den Seitenwänden der Darrkammer entlang anzubringen, kann man, und in mancher Beziehung noch zweckmäßiger, einen schmalen Gang an den Wänden frei lassen und die Horden von beiden Seiten so gegen einander legen, daß sie ein Satteldach bilden und mit den niedrigen Brüstungsmauern, auf

welchen sie vorne aufliegen, einen im Querschnitt  gestalteten Heiz-Raum einschließen. Die Heizung der Darren geschieht durch gemauerte unterhalb der Horden hin- und zurückgehende Kanäle; dieselben empfangen ihre Wärme durch die heißen Gase, welche von einer besonderen Feuerung oder von dem Herde der Braupfannen aus die Kanäle passiren müssen, ehe sie in den Schornstein gelangen. Viel zweckmäßiger würde jedenfalls die Heizung der Darre durch ein mit Wasserdämpfen gespeistes Röhrensystem sein. Ein hölzerner Qualmfang oberhalb der Darrhorden dient dazu, die aus dem Malze entweichenden Wasserdämpfe abzuleiten, und ferner muß dafür gesorgt sein, daß durch das auf den Horden liegende Malz hindurch und über die Oberfläche desselben hin ein beständiger Luftwechsel stattfindet, und die dem Malze zuströmende frische Luft zuvor erwärmt wird. Die ganze Construction der Darrflächen sowie der Heizungseinrichtungen findet man übrigens sehr verschieden; die Beschreibung derselben jedoch ist in speciell darüber handelnden Werken nachzusehen. — Die Beschickung der Darre geschieht, indem man das Malz auf Horden gleichmäßig, und zwar durchschnittlich nicht dicker als 3 bis 5 Zoll, ausbreitet, und es zuerst alle 2 bis 3 Stunden, später vierstündlich wendet. Je feuchter es auf die Darre kommt, um so mehr muß anfangs die Hitze gemäßigt werden; sie darf nicht über 30° C. steigen, solange nicht ein bemerklicher Grad der Abtrocknung erreicht ist, und wird erst allmälig auf 70° erhöht, darf auch wohl diese Temperatur noch übersteigen, nachdem das Malz völlig ausgetrocknet ist, und wenn dasselbe eine dunklere Farbe bekommen soll. Aus mehreren Gründen ist diese sorgfältige Ueberwachung der Temperatur nothwendig: einmal damit die Diastase nicht unwirksam werde, sodann damit die Stärke nicht in den verkleisterten Zustand übergehen könne, welcher die Ursache ist, daß das Malz nach dem Trocknen eine harte glasige Beschaffenheit besitzt, und besonders auch, damit die Gefahr der Säuerung des Malzes vermieden werde. Bleibt das Malz länger auf der Darre, als bis es vollständig trocken geworden ist, so färbt es sich nach Maßgabe der einwirkenden Temperatur dunkler, und es lassen sich leicht alle Abstufungen in der Färbung von hellgelb bis schwarzbraun erreichen, ohne daß zur Erzielung dieser dunklen Farbe ein eigentliches Rösten nothwendig ist; es genügt vielmehr dazu schon eine Temperatur von 100 bis 120° C., dieselbe, wobei sich Traubenzucker in Caramel umwandelt; bei 80 bis 100° wird die zur Darstellung des gewöhnlichen Braunbiers genügende bernsteingelbe Färbung erreicht. War das Malz, ehe es auf die Darre kam, schon an der Luft abgewelkt, so darf eine Darrung höchstens 24 Stunden dauern, und es genügen 100 □Fuß Oberfläche, um täglich 500 Pfund Malz fertig zu darren. — Zugleich mit der Färbung entwickelt sich beim Darren eine eigenthümliche aromatische Substanz, welche auch in das Bier übergeht und zur Haltbarkeit desselben wesentlich beiträgt, während dagegen der für das eigentliche Weißbier charakteristische frische obstartige Geruch und Geschmack des ungedarrten Malzes durch das Darren verloren geht. — Gutes Malz darf sich im Ansehen von

roher Gerste nur wenig unterscheiden, es muß dieselbe an Rundung und Vollheit der Körner übertreffen; damit hängt es zusammen, daß trotz der Gewichtsverminderung um 8 Proc. der trocknen Substanz das Volumen sich um 7 bis 15 Proc. vergrößert hat und daß das Malz auf Wasser schwimmt. Die Güte des Malzes erkennt man besonders auch daran, daß das Innere der Körner eine mürbe, lockere Beschaffenheit und einen angenehmen, süßlich mehligen Geschmack darbietet. — Vergleicht man die Bestandtheile des Malzes mit denen der rohen Gerste, so zeigt sich ein leicht bemerklicher Unterschied; derselbe läßt sich hauptsächlich darauf zurückführen, daß die Menge der löslichen Stoffe (Dextrin und Zucker) beträchtlich vergrößert, daß ein diesen entsprechendes Quantum Stärke verschwunden ist, und daß sich Diastase gebildet hat. Außerdem scheint aber auch mit den kleberartigen Bestandtheilen eine allerdings mehr durch das mechanische Verhalten des Malzes erkennbare als chemisch genauer festgestellte Veränderung vor sich gegangen zu sein. Man kann annehmen, daß 100 Theile solchen Malzes, welches nach dem Darren etwa 8 Proc. Feuchtigkeit aus der Luft wieder aufgenommen hatte, beim Einmaischen 60 Gewichtstheile löslicher Stoffe geben. Von den 8 Gewichtstheilen trockner Substanz, um welche die Gerste durch das Malzen ärmer wird, kommen ungefähr 1,5 auf den Verlust beim Quellen, 3 Theile beim Keimen (in Form von Kohlensäure ausgetreten), 3 Theile auf Wurzelkeime und 0,5 auf sonstigen Verlust. Die Veränderungen, welche die Gerste durch das Malzen erfährt, ergeben sich nach Oudemann aus folgender Uebersicht:

	Gerste	Luftmalz	Schwach gedörrtes Malz	Stark gedörrtes Malz
Röstgummi . . .	0,0	0,0	7,8	14,0
Dextrin	5,9	8,0	6,6	10,2
Stärkemehl . . .	67,0	58,1	58,6	47,6
Zucker	0,0	0,5	0,7	0,9
Zellstoff	9,6	14,4	10,8	11,5
Eiweißstoff . . .	12,1	13,6	10,4	10,5
Fett	2,6	2,2	2,4	2,6
Asche	3,1	3,2	2,7	2,7

Nach beendigtem Darren läßt man das Malz auf der Darre selbst oder an einem andern passenden Orte dünn ausgebreitet erkalten. Darauf müssen die Wurzelkeime möglichst vollständig entfernt werden, was am besten durch zu dem Zwecke construirte Putzmaschinen zu geschehen pflegt. Die Wurzelkeime werden als Futtermaterial oder als Düngungsmittel verwandt, und läßt sich ihr Werth für diese Zwecke nach ihrem gegen 4 Proc. betragenden Stickstoffgehalte ermessen.

§. 52. Dem eigentlichen Brauprocesse geht die Zerkleinerug des Malzes voran; man nimmt sie immer erst kurz vor dem Verbrauche vor, da das Malz im zerkleinerten Zustande dem Verderben

durch Stockigwerden, Säuerung ꝛc. unterworfen ist, während es sich unzerkleinert an einem trocknen Orte ohne Beeinträchtigung seiner Güte lange aufbewahren läßt. Die Zerkleinerung wird vorbereitet durch schwaches Besprengen mit Wasser 1 bis $1\frac{1}{2}$ Tage vor dem Zerkleinern; es geschieht, um die Mehlbildung beim Schroten zu vermeiden, auch um das Schrot zur spätern Aufnahme von Wasser vorzubereiten. Mehr wie 3 bis $3\frac{1}{2}$ Theile Wasser auf 100 Theile Malz darf man aber nicht nehmen, da sich das Malz sonst schmierig zusammenklumpt und leicht säuert. Das Zerkleinern geschieht entweder durch eigentliches Schroten zwischen Mühlsteinen, oder durch Quetschen zwischen zwei eisernen schwach geriffelten oder glatten Walzen, welche sich beim Umdrehen gegen einander und mit etwas verschiedener Geschwindigkeit bewegen. Das Quetschen erfordert größeren Aufwand an Kraft, liefert aber ein sich durch lockere Beschaffenheit auszeichnendes Produkt.

Das Brauen zerfällt in die aufeinanderfolgenden Operationen des Einteigens, Einmaischens, Hopfens, Extrahirens und Würzekochens. Die Hauptaufgabe dabei ist, durch Vermittelung der Diastase alle Stärke in Dextrin und Zucker umzuwandeln, die übrigen Bestandtheile aber, besonders die eiweiß- und kleberartigen, so zu modificiren, daß sie das zu erzielende Extract (die Bierwürze) nicht im mindesten trüben, also theils in einem leicht filtrirbaren flockigen Zustande ausgeschieden werden, theils vollständig aufgelöst bleiben. Das Extract muß daher angenehm süß, von der dem Verhältniß des angewandten Malzes zum Wasser entsprechenden Concentration und durchaus klar sein. Der zugesetzte Hopfen kommt letzterer Anforderung zu Hülfe, wirkt aber außerdem noch in mehrfacher Weise vortheilhaft auf die Güte des Bieres. — Die specielle Ausführung der einzelnen Theile des Brauprocesses ist so mannigfaltig wie die Biersorten selbst, wenn auch den verschiedenen Braumethoden ein gemeinsames Princip zu Grunde liegt, und daher gewisse Normen stets befolgt werden müssen.

Von den beim Brauen wesentlich in Betracht kommenden Materialien verdient das Wasser um so mehr besonders besprochen zu werden, da es althergebracht ist, von seiner Beschaffenheit die Güte des Bieres in hohem Grade abhängig zu halten. Man darf diese Ansicht nicht unbedingt für ein unbegründetes Vorurtheil halten; es ist vielmehr allerdings ein großes Gewicht auf die Qualität des Wassers und auf die nach Maßgabe seiner Beschaffenheit gebotene Behandlung desselben zu legen, nur darf man nicht so weit gehen, ganze Länder in Bezug auf das Wasser, welches den dortigen Brauern zu Gebote steht, für bevorzugt zu halten, und anderwärts, wo man schlechtes Bier braut, die Schuld dem Wasser beizumessen. Das Wasser kann andere Stoffe entweder suspendirt oder aufgelöst enthalten; im ersten Falle erscheint es trübe, und befinden sich unter den suspendirten Stoffen organische Körper oder Produkte der Verwesung derselben, so nennt man es schlammig. Die unorganischen Substanzen, durch welche es getrübt ist, sind gewöhnlich Thon, Eisenoxyd, feine Kieselsäure, auch wohl kohlensaures Calcium ꝛc. Trübes Wasser muß unter allen Umständen vor seiner Verwendung zum

Brauen geklärt werden; dies geschieht am besten, indem man es durch Sandschichten filtrirt, welche so angeordnet sind, daß dieselben in verschiedenen Abstufungen der Feinheit übereinander liegen, und das Wasser die gröberen Schichten zuerst passiren muß. Noch bessere Dienste als Sand leistet gekörnte Holzkohle, welche auch mit Sand untermengt sein kann. Die im Wasser aufgelösten Stoffe können wiederum theils organische Substanzen oder Fäulnißprodukte derselben, theils unorganische Verbindungen sein. Die organischen Substanzen sind um so bedenklicher, je mehr sie zur Fäulniß disponirt erscheinen; ihr Vorhandensein läßt sich oft durch gelbliche Färbung oder durch fauligen Geruch erkennen, sie können aber auch anwesend sein, ohne sich auf diese Weise zu verrathen. In letzterem Falle machen sie sich meistens bemerkbar, wenn man das Wasser an einem warmen Orte, z. B. im geheizten Wohnzimmer, einige Zeit stehen läßt: wird es alsdann trübe, übelschmeckend und riechend, so darf es entweder gar nicht zum Brauen verwendet werden, oder muß zuvor einer Reinigungsoperation unterliegen, ebenso wie wenn es gleich von vornherein dieses Verhalten darbietet. Als Reinigungsmittel wird sich auch meistens das Filtriren durch Kohle wirksam erweisen, außerdem darf aber längere Zeit fortgesetztes Kochen nicht unterbleiben. In vielen Fällen wird man den Grund der Verunreinigung des Wassers ermitteln und ihn beseitigen können, wo z. B. Jauche aus Düngerstätten, Abflüsse von Schlächtereien, Lohgerbereien u. dgl. hineinfließen. Die andauernde wirksame Reinigung durch Filtriren ist diejenige, welche das Wasser erfährt, indem es im Boden durch reine Erdschichten filtrirt; das Quellwasser verdankt seine Reinheit diesen Bedingungen; man wird nun, um es durch Brunnen zu Tage zu fördern, das Hineingelangen unreinen Wassers in das Brunnenbassin verhindern müssen, etwa indem man den Brunnen tief genug gräbt, von mindestens 15 bis 20 Fuß Tiefe an bis zur Oberfläche mit Cement aufmauert, hinter das Mauerwerk eine 3 Fuß breite Schicht nassen Lehms einstampft, oben mit Cement zuwölbt, über diese Wölbung gleichfalls Lehm stampft und ein eisernes Pumpenrohr einsetzt. — Die harte Beschaffenheit des Wassers, hauptsächlich auf einem Gehalte an kohlensaurem und schwefelsaurem Calcium beruhend, und die Gegenwart von Alkalisalzen ist nicht so bedenklich, wie man gewöhnlich glaubt; das kohlensaure Calcium nebst den etwa zugleich vorhandenen Eisensalzen wird, wenn man es für nachtheilig halten sollte, durch Abkochung und Sedimentirung des Wassers vor seinem Gebrauche beseitigt.

Um die Vorbereitungen zu einem Brauprocesse zu treffen, handelt es sich zunächst um Feststellung des Verhältnisses von Wasser zu Malz, welches dabei in Anwendung kommen soll. Dieses Verhältniß ist abhängig hauptsächlich von der beabsichtigten Stärke des Bieres, von der Zeitdauer des Würzekochens und den aus sonstigen Ursachen beim Brauen verdampfenden Wassermengen. Gesetzt, es solle das fertige Bier 3,5 Proc. Alkohol und 6 Proc. feste lösliche Substanz (Extract) enthalten, so würde der Extractgehalt der ungegohrenen Würze ungefähr 13 Proc. betragen müssen; da nun 100 Theile Malz höchstens 60 Theile trockenes Extract

liefern, so berechnet sich auf 100 Theile Malz ungefähr die 4fache Menge Wasser. Darf man nun mit Rücksicht auf das Verdampfen beim Kochen und Kühlen und auf die Reinigung der Gefäße annehmen, daß die Menge des zu einem Gebräu verbrauchten Wassers doppelt so viel oder nach Abrechnung des Spülwassers das $1\frac{1}{2}$fache des fertigen Bieres beträgt, so gehört zum Bier von der angenommenen Stärke auf 50 Kilo Malz ein Gesammtverbrauch von 450 Kilo Wasser, oder zum eigentlichen Brauen 300 Kilo.

Die wichtigsten Geräthschaften außer den kleinen und Neben-Utensilien (Pumpen, Schöpfgefäße, Maischhölzer 2c.) in dem eigentlichen Braulocale sind: der Maischbottich, der Braukessel und zwischen beiden der Würzbrunnen (Grant, Unterstock). Der Maischbottich dient zum Einmaischen und ist zugleich Extractions- oder Filtrirapparat. Er ist ein rundes oder, namentlich bei größeren Dimensionen, ovales, circa 4 Fuß hohes hölzernes Gefäß mit doppeltem Boden, der obere vom unteren einige Zoll entfernt, siebartig durchlöchert und aus einzelnen neben einander liegenden Brettern zusammengefügt, so daß er bequem herausgenommen und eingelegt werden kann. An der dem Würzbrunnen und Kessel zugekehrten Seite vom Rande des Bottichs durch den Siebboden hindurch bis auf den Grund geht der Pfaffe, d. i. ein viereckiger aus Brettern zusammengefügter Kanal von $\frac{1}{2}$ bis 1 Fuß Durchmesser, in dessen Mitte sich der eine correspondirende Oeffnung im Boden verschließende Zapfen befindet, um den flüssigen Inhalt des Bottichs, welcher theils durch den Siebboden, theils durch den am unteren Theile des Pfaffen befindlichen ausgeschweiften und mit Stroh umwickelten Theil hindurchfiltrirt, ablassen zu können. — In neuerer Zeit wendet man statt der hölzernen Maischbottiche sehr viel solche von Eisen an, in denen dann auch die Siebböden von Eisen oder Kupfer sind; um das Verstopfen der Löcher in den Siebböden zu vermeiden, sind die Löcher nach unten zu trichterförmig erweitert. Statt des Pfaffen, welcher bei den jetzt sehr gebräuchlichen durch Maschinen zu treibenden Rührwerken hinderlich ist, bringt man jetzt ein unter dem Siebboden von außen mündendes Rohr an, welches oben mit einem Trichter versehen ist.

Das Einteigen. Von den auf 50 Kilogramm Malz gerechneten 300 Kilogr. Wasser kommen beim Beginn des Brauprocesses $\frac{2}{3}$ in den Kessel, das übrige in den Maischbottich. Zu der größeren Hälfte des letzteren Antheils, welche zuerst in den leeren Bottich eingegossen ist, schüttet man das Malzschrot und auf dieses den Rest des in den Maischbottich gehörenden Wassers. Nachdem das Wasser mit dem Malzschrote einige Stunden in Berührung gewesen ist, läßt man einen Theil der einige lösliche Bestandtheile aus dem Malze enthaltenden Flüssigkeit, den kalten Satz, in den Würzbrunnen abfließen und bearbeitet den zurückbleibenden Inhalt des Maischbottichs mit den Rührvorrichtungen so lange, bis alle Mehlklumpen verschwunden sind, also das Malzschrot einen gleichmäßigen nassen Teig bildet. Das Brauverfahren, wobei das Einteigen in der beschriebenen Weise geschieht, heißt das Brauen auf Satz: man darf ihm wohl keine andere Bedeutung beimessen, als die

einer leichten und sicheren Imprägnirung des Malzschrotes mit Wasser, wobei aber das überschüssige Wasser, nachdem es seine Dienste geleistet hat, wieder einstweilen beseitigt wird, um die Erwärmung des Teiges zum Zwecke des Maischens nicht zu erschweren.

Erste Maische. Während des Einteigens ist das Wasser im Kessel bis zum Sieden erhitzt. Unter tüchtiger Durcharbeitung des Teiges mittelst der Rührvorrichtung läßt man nun so viel kochendes Wasser aus dem Kessel in den Maischbottich fließen, daß der Inhalt desselben die Temperatur von 50° C. erreicht, und ersetzt dann sogleich das aus dem Kessel abgeflossene Wasser durch den der Menge nach allerdings weniger betragenden kalten Satz aus dem Würzbrunnen. Hierbei ist zu bemerken, daß der in dem Zwischenraume zwischen dem doppelten Boden der Maischbottiche älterer Einrichtung befindliche Theil der Flüssigkeit außer unmittelbarer Berührung mit dem Malze bleibt und daher diejenigen Maischkästen oder ähnliche Einrichtungen, welche jenen Raum auf ein Minimum beschränken, als eine wesentliche Verbesserung anzusehen sind. Nach einiger Zeit läßt man einen Theil von dem flüssigen Inhalte des Maischbottichs (circa 30—35 Kilogr. pro 100 Kilogr. Malz) klar abfließen und bringt diese Flüssigkeit, den warmen Satz, einstweilen auf das Kühlschiff, den größten Theil der noch übrigen Flüssigkeit pumpt man nach dem Abzapfen in den Kessel.

Zweite Maische. Die eben beschriebene Procedur kann nur als Vorbereitung zu dem eigentlichen Einmaischungsprocesse, welcher nun folgt, und durch welchen die Diastase ihre volle Wirkung auf die in dem Malze enthaltene Stärke ausüben soll, angesehen werden, da bei 50° C. diese Einwirkung nur unvollkommen vor sich geht. Von dem inzwischen wieder ins Kochen gekommenen Wasser aus dem Kessel läßt man so viel in den Maischbottich ab, daß dessen Inhalt, während er wieder tüchtig gerührt wird, sich auf 60° C. erwärmt. Diese Temperatur ist derjenigen schon sehr nahe, wobei die Diastase am kräftigsten wirkt. Wollte man die Vollendung der Zuckerbildung im Maischbottich abwarten, so würde sich inzwischen bei dieser hohen Temperatur schon ein Theil des Zuckers in Milchsäure verwandeln, und dieser durchaus zu vermeidende Vorgang sich in der Würze noch fortsetzen. Die in dem Malz enthaltene Stärke soll überhaupt nicht einmal vollständig in Zucker übergehen, ein Theil derselben vielmehr nur zu Dextrin werden, und unmittelbar darauf, nachdem dieses Ziel erreicht ist, muß jeder weiteren Zersetzung, namentlich in der fehlerhaften Richtung der Milchsäurebildung, vorgebeugt werden. Letzteres geschieht durch kein Mittel besser und vollkommener, als durch Kochhitze, da diese das entstandene Säuerungsferment ertödtet. Hieraus motivirt sich das dem bayrischen Brauverfahren eigenthümliche und als höchst rationell anzuerkennende Dickmaischkochen. Alsbald, nachdem in dem Maischbottich die Temperatur von 60° erreicht ist, wird der Inhalt, Dickes und Dünnes, in den Kessel übergeschöpft, hier nur ganz allmälig weiter erwärmt und erst wenn die Temperatur von 70°, bei welcher die Diastase unwirksam wird, überschritten ist, rascher bis zum Kochen erhitzt, das Kochen aber noch $^1/_2$ Stunde fortgesetzt. Die gekochte Maische

schöpft man sodann in den Bottich zurück und rührt sie durch, bis die Temperatur auf 75° gesunken ist. Nach Beendigung dieser Arbeit, welche als dritte Maische angesehen wird, deckt man den Bottich zu und läßt ihn stehen, bis man an der flockigen Zusammenhäufung der leichteren Massen an der Oberfläche und dem spiegelartigen Hervortreten der Würze das Zeichen abnimmt, daß man eine klare Würze erwarten darf. — Anstatt die ganze Maische zu kochen, kann man das Verfahren auch dahin abändern, daß nur ein Theil derselben bei rasch gesteigerter Hitze gekocht wird, während das Uebrige im Maischbottich bleibt und einer vollständigeren Zuckerbildung unterliegt. Beim Lautermaischkochen wird nur das aus der zweiten Maische abgezapfte Extract gekocht, und darauf kochend heiß wieder zu der dicken Maische in dem Bottich abgelassen; war hier die Temperatur noch annähernd 60°, so ist sie, wenn die letzten Theile der kochenden Lautermaische hinzugekommen sind, so hoch gesteigert, daß der Zweck, der Bildung von Säuerungsferment vorzubeugen, gleichfalls erreicht wird. Einen gewissen Gegensatz zu dem Brauverfahren, bei welchem das Dickmaisch- oder Lautermaischkochen in Anwendung kommt, dem Decoctionsverfahren, bildet die Infusionsmethode, wobei das Malzschrot nur mit heißem Wasser infundirt, nach erreichter Einmaischtemperatur die Würze abgezogen wird, und diese Procedur sich noch ein oder zwei Mal wiederholt, bis das Malzschrot erschöpft ist. Es werden dann entweder alle drei Auszüge mit einander vermischt, oder der dritte für sich zur Darstellung eines schwächeren Bieres, Coventbier, verwandt. — Der nach dem Dickmaischkochen leer gewordene Kessel wird rasch mit reinem Wasser ausgespült, um sogleich den auf dem Kühlschiff aufbewahrt gewesenen warmen Satz aufzunehmen. Während mit demselben der Hopfen digerirt wird, vollendet man die dritte Maische und zapft die Würze von ihr ab, bringt sie noch heiß hinauf in den Kessel zu dem warmen Satz und dem Hopfen, und nachdem der Inhalt des Kessels ins Kochen gekommen ist, setzt man dasselbe noch eine oder mehrere Stunden fort. — Das extrahirte Malzschrot, Trebern genannt, schließt noch Würze ein; man übergießt es, um letztere zu gewinnen, mit reinem Wasser, und benutzt die so von den Trebern abfließende dünne Würze zu Dünnbier, oder gießt sie zu der übrigen Würze in den Kessel. — Der Futterwerth der Trebern wird zu 40 Procent der dazu verwendeten Gerste veranschlagt.

Der zum Brauen verwandte Hopfen ist die weibliche Blüthe von Humulus Lupulus einer diklinischen der natürlichen Familie der Urticeen angehörenden Pflanze. Sein größerer oder geringerer Werth, sein Gehalt an den für die Bierbrauerei in Betracht kommenden Bestandtheilen, ist bedingt durch Varietät, Boden, Cultur, Klima. Er verliert an Werth durch Unreife, Ueberreife und Alter. Der bei uns in Laubwäldern wild wachsende Hopfen ist nicht zu gebrauchen und überhaupt leistet eine größere Quantität Hopfen von geringerer Qualität keinen Ersatz für bessere Sorten. An den Zapfenschuppen der weiblichen Hopfenblüthe befinden sich weit zahlreicher als an den übrigen Theilen der Pflanze Drüsen, welche eine goldgelbe feinkörnige Substanz absondern und mit

derselben Lupulin heißen. Es schließt dies die wirksamen Bestandtheile des Hopfens ein. Seine Menge beträgt 5 bis 10 Proc. vom Gewichte des Hopfens; Anfangs ist es weich und klebrig, erhärtet aber an der Luft und läßt sich dann von den Hopfenblättern als gelbes Pulver absieben. Nach Payen, Chevallier und Pelletan enthält das Lupulin in 100 Gewichtstheilen 1 bis 2 Procent ätherisches Oel, 50 bis 55 goldgelbes bitteres Harz, 8,3 bis 12,5 eigentlichen Bitterstoff, Lupulit genannt, das Uebrige ist Pflanzenfaser, Spuren von Fett, stickstoffhaltige Substanz, freie Aepfelsäure und verschiedene Salze. In den Schuppenblättern ist außerdem noch Hopfengerbsäure (2 bis 5 Proc.) enthalten. Von dem ätherischen Oele rührt der gewürzhafte betäubende Geruch und der gewürzhafte erwärmende Geschmack her; der Geschmack des Lupulits ist ein intensiv und nachhaltig bitterer. Man hat geglaubt, in dem ätherischen Oele ganz besonders die Ursache der vortheilhaften Wirkung des Hopfens auf das Bier suchen zu dürfen; es ist dies jedoch nur zum Theil begründet, wie schon daraus hervorgeht, daß die Digerirung der Würze mit Hopfen nach dem Kochen derselben kein so gutes Bier liefert, als wenn der Hopfen anhaltend mit der Würze gekocht wird. Am besten erhält sich die gute Qualität des Hopfens, wenn er stark zusammengepreßt und vor dem Zutritte der Luft geschützt aufbewahrt wird, und umgekehrt verliert er um so rascher an Werth, je mehr er den das ätherische Oel verflüchtigenden und verharzenden Bedingungen ausgesetzt ist; da wir aber über die Natur der begleitenden Stoffe, namentlich des Bitterstoffes, noch zu wenig Genaueres wissen, so können wir auch nicht mit Grund die Ansicht ablehnen, daß diese Stoffe ebenso wie das ätherische Oel an der Luft eine ihre Wirksamkeit aufhebende Veränderung erleiden. Daß die aus gutem Hopfen in das Bier übergehenden Bestandtheile in hohem Grade auf das Bier conservirend wirken, daß sie den alkoholischen Gährungsproceß nicht stören, wohl aber der Säuerung, namentlich der Essigbildung entgegenwirken, und durch keinen bekannten aromatisch bittern Stoff ersetzt werden können, ist eine einstweilen nicht weiter zu erklärende Thatsache. Was die Wirkung der Hopfenbestandtheile auf den menschlichen Organismus betrifft, so dürfen wir dem Hopfenbitter wegen seiner narkotischen Eigenschaften einen Antheil an den berauschenden, dem Hopfenöle an den diuretischen Wirkungen des Bieres beimessen. — Die Quantität des Hopfenverbrauchs für stärkere Biere kann zu 1 bis 2 Kilogr. auf 100 Kilogr. Malz gerechnet werden.

Nach dem Kochen der Würze, welches man als beendigt ansehen kann, wenn sie theils den beabsichtigten Grad von Concentration erreicht, theils sich möglichst geklärt hat, sorgt man für rasche und ruhige Abkühlung derselben, indem man sie von den Hopfenblättern abgeseiht auf das Kühlschiff, ein großes viereckiges flaches Gefäß, bringt. Dasselbe muß möglichst frei, luftig und kühl (nach Norden) gelegen und hinreichend groß sein, daß die Würze nur 3 Centimeter hoch darin steht. Da sich während der Abkühlung unlösliche Niederschläge abscheiden, welche nicht in das Bier übergehen sollen, so darf die Würze nur Anfangs gerührt werden, später muß sie in Ruhe bleiben. Der freie, zweckmäßig

durch Ventilatoren zu erhöhende Luftzutritt bewirkt beschleunigte Verdunstung und befördert dadurch die Abkühlung. Jetzt werden fast allgemein die aus England zur Verbreitung gelangten eisernen Kühlschiffe angewandt. Außer der Abscheidung unlöslicher Stoffe, des Kühlgelägers, $^1/_2$ Procent des verwendeten Malzes betragend, erleidet die Würze beim Abkühlen einen Gewichtsverlust durch Verdampfung von Wasser, dessen Menge 10 Procent und darüber beträgt, so daß der Extractgehalt entsprechend vergrößert wird. — Die Temperatur, bis zu welcher man die Würze kühlen läßt, darf für Dauerbier nicht über 12° C. betragen, für leichtere und keine große Haltbarkeit beanspruchende Biere ist hierin kein so strenger Maßstab anzunehmen, ja nicht einmal möglich, wenn das Brauen nicht auf die kältere Jahreszeit beschränkt sein soll. Um aber auch bei höherer Lufttemperatur die Würze auf die nöthige niedrige Temperatur zu bringen, ist die immer mehr in Aufnahme kommende Kühlung mit Eis, bei welcher verschiedene Vorrichtungen in Anwendung kommen, sehr zu empfehlen.

Die gekochte und gehopfte Würze enthält an aufgelösten Substanzen: Zucker, Dextrin, Caramel und andere durch Einwirkung erhöhter Temperatur rc. aus dem Zucker hervorgegangene Zersetzungsprodukte (unter diesen namentlich die schon zum Theil im gedarrten Malze enthaltenen braun gefärbten Substanzen und die das Malzarom bedingenden flüchtigen Stoffe), kleber- und eiweißartige Bestandtheile aus dem Malze nebst den Umwandlungsprodukten und Verbindungen, welche aus denselben durch anhaltendes Kochen und durch die Hopfenbestandtheile hervorgegangen sind, ferner phosphorsaure Salze aus dem Malze, und die aus dem Hopfen extrahirten ätherisch-öligen, bitteren, harzigen und gerbstoffartigen Verbindungen. Die Gesammtmenge dieser Stoffe bedingt den Gehalt der Würze und läßt sich aus dem Verhältniß des verbrauchten Malzquantums zu der Quantität der gewonnenen Würze im Voraus annähernd bestimmen, wenn Malz von einer gewissen Qualität durch den Brauproceß vollständig erschöpft ist, d. h. die möglichst größte Ausbeute an löslicher Substanz geliefert hat. Bei Malz von unveränderter Qualität wird daher die Menge und Concentration der Würze einen Maßstab dafür abgeben können, wie vollständig das Malz bei einem Gebräu ausgebeutet worden ist. Die Prüfung der Würze auf ihren Gehalt an festen Substanzen sollte daher niemals unterbleiben, um so mehr, da sie sich auf aräometrischem Wege so leicht ausführen läßt. Das Aräometer dient als Saccharometer, indem die darauf verzeichneten Grade Zuckerprocente bedeuten. Ein solches Saccharometer läßt sich aber ohne Weiteres als Würzprobe oder Malzextractmesser benutzen, da nach Balling's Versuchen Lösungen von wasserfreiem Malzextract dasselbe specifische Gewicht besitzen wie gleichprocentige Zuckerlösungen. Für leichtere Biere ist das specifische Gewicht der Würze 1,03 bis 1,04 (7,5 bis 10 Proc. Extract entsprechend), für mittelstarke 1,04 bis 1,06 (10 bis 14,66 Proc. Extract entsprechend), für stärkere steigt es bis 1,08 und darüber.

Die Gährung der Bierwürze hat, wie die Weingährung, den

Zweck, den Zucker in Kohlensäure und Alkohol zu zersetzen, und so eine alkoholhaltige Flüssigkeit hervorzubringen, zugleich aber auch die eiweiß- und kleberhaltigen Bestandtheile in Form von Hefe auszuscheiden. Von der Weingährung unterscheidet sich die Biergährung dadurch, daß letztere immer nur durch besonders zugesetzte Hefe hervorgerufen wird, und daß bei ihr nicht wie bei jener die Absicht ist, den Gährungsproceß ganz zum Abschluß zu bringen; das Bier ist vielmehr ein Getränk, welches stets kohlensäurehaltig sein und während der letzten langsamen Periode der Gährung vertrunken werden muß. — Das Wesen der alkoholischen Gährung ist bereits früher erörtert, und bei der Gelegenheit auch der Unterschied zwischen Ober- und Untergährung hervorgehoben. Dieser Unterschied macht sich beim Biere besonders geltend. Geschmack, Haltbarkeit und Gedeihlichkeit für den Organismus sind wesentlich davon abhängig, ob das Bier der einen oder der andern Art der Gährung unterworfen war. Nur wenn die Würze so concentrirt ist, daß durch die größere Menge von Alkohol, welcher sich darin bildet, und die reichlichere Gegenwart brenzlicher Malzextractbestandtheile die Bedingungen größerer Haltbarkeit gegeben sind, wie dies beim Porter und den andern stärkeren englischen Bieren der Fall ist, darf man erwarten, durch Obergährung Biere zu erzielen, welche sich an Haltbarkeit mit den untergährigen messen können. Schon das bei der Untergährung wesentliche Erforderniß eines Niedrighaltens der Temperatur läßt ein haltbares und zu lange andauernder Nachgährung geeignetes Produkt erwarten. Mittelstarke Biere, z. B. die nach bayrischer Art gebrauten, sind ihrer ganzen Natur nach recht eigentlich zur Untergährung bestimmt, wenn sie nicht etwa wie die leichteren und stark moussirenden norddeutschen Biere mehr auf weichen und erfrischenden Geschmack als auf Haltbarkeit und andere damit nothwendig verbundene Eigenschaften Anspruch machen. — Die Untergährung verläuft in großen hölzernen offenen Kufen von 20 bis 40 Hektoliter Inhalt. Dieselben sind in einem Locale aufgestellt, welches sich durch reine Luft und durch eine gleichmäßige nicht über 12° steigende und nicht unter 5° C. herabgehende Temperatur auszeichnet. Ist die Temperatur des Gährungsraumes zu hoch, so wendet man zur nöthigen Abkühlung die sogenannten E i s s c h w i m m e r an; es sind dies eimerförmige Blechgefäße, welche, mit Eis oder kaltem Wasser gefüllt, in die Würze hineingesetzt werden. Die Hefe wird der Würze, nachdem diese in die Gährgefäße gebracht ist, meistens gleich zugesetzt; sie muß rein, frisch und kräftig sein und auf das Innigste mit der Würze gemengt werden, was man am schnellsten dadurch erreicht, daß man die Hefe erst mit wenig Würze durch wiederholtes Umgießen von einem Gefäße in ein anderes sorgfältig mischt. Die Menge der Hefe richtet sich bei gleicher Güte nach der Concentration der Würze und nach der Temperatur: während bei 12° C. auf 300 bis 400 Raumtheile Würze 1 Theil Hefe genügt, muß die Menge bei 5° fast auf das Dreifache gesteigert werden. Am günstigsten hält man für die Untergährung eine Temperatur von 6 bis 9° in dem Gährungsraume; dabei kann in der gährenden Flüssigkeit ohne Nachtheil für das Bier eine Erhöhung der

Temperatur um mehrere Grade stattfinden. Sie verläuft dann binnen 8 bis 14 Tagen unter folgenden Erscheinungen: die aus der Flüssigkeit aufsteigenden Bläschen vereinigen sich nach dem Rande des Bottichs hin zu einem weißen Schaumkranze, welcher sich allmälig bis zur Mitte ausbreitet; indem diese Schaumdecke immer dichter wird, zeigen sich, und zwar auch wieder zuerst am Rande, von da bis zur Mitte fortschreitend und immer dichter werdend, kleine kegelförmige Schaumfiguren, Kräusen genannt, deren Spitze sich nach innen umbiegt; nachdem sie an der Luft sich gebräunt haben, folgt die Entwickelung größerer unregelmäßiger Schaummassen, deren vollkommenste Ausbildung das höchste Stadium der Gährung bezeichnet, gleichwie umgekehrt aus der nun folgenden Bräunung und dem Zusammenfallen des Schaumes auf das Nachlassen des Gährungsprocesses geschlossen werden darf. Zeigen sich nur noch vereinzelte zusammengesunkene braune Schaumpartien mit weißem Rande, so kann man die Gährung, soweit sie in der Kufe verlaufen soll, als beendigt ansehen. — Das Verhältniß der Hauptprodukte, welche durch die Gährung entstanden sind, läßt sich danach bemessen, daß, wie Balling's Versuche lehren, 100 Gewichtstheile trockene Substanz der Würze (Würzextract) 48,497 Alkohol, 46,168 Kohlensäure und 5,335 Hefe (trockene) liefern. — Nach beendigter Gährung wird das Bier von der Hefe herunter auf Fässer gebracht, um in diesen eine langsamere und bis zum Ausschenken fortgesetzte Nachgährung zu erleiden. Die Fässer sind ausgepicht, um die Berührung des Bieres mit dem Holze zu verhüten, welches, mit säuerungsfähiger Flüssigkeit getränkt und durch seine Porosität dem Einfluß der äußern Luft unterworfen eine schädliche fermentirende Einwirkung auf das Bier ausüben würde. Das Pichen muß daher mit der Sorgfalt geschehen, daß die innere Wandung des Fasses vollständig mit der Harzmasse überkleidet wird. Ein gewisser Gehalt des geschmolzenen Harzes an ätherischen Oelen erleichtert die Vertheilung desselben auf der zuvor durch Hitze scharf ausgetrockneten Holzoberfläche, geht aber in das Bier zum Theil über und giebt demselben einen eigenthümlichen Pechgeschmack. Die Größe der Fässer richtet sich hauptsächlich danach, ob das Bier in kürzerer oder längerer Zeit seine Nachgährung absolviren soll. Die während des Winters gebrauten und mehrere Wochen nach vollendeter Hauptgährung zum Consum bestimmten Schankbiere kommen auf kleinere Fässer, die gegen Ende des Winters und im Frühjahr gebrauten Lagerbiere durchlaufen ihre länger dauernde und langsamere Nachgährung auf großen Fässern, werden aber von diesen kurze Zeit vor dem Ausschenken auf kleinere verzapft. Die Nachgährung beginnt früher oder später, nach Maßgabe der Temperatur und je nachdem die Hauptgährung ihrem Abschluß nahe oder schon ganz beendigt war, und zwar gewöhnlich innerhalb der ersten 8 Tage, nachdem das Bier auf die Lagerfässer gebracht ist; bleibt sie zu lange aus, so setzt man das in voller Gährung begriffene Bier zu. Sie giebt sich durch einen aus dem Spundloche heraustretenden weißen Schaum zu erkennen. Die Volumsverminderung, welche das Bier dabei erleidet, wird durch öfteres, nämlich alle 2 bis 3 Tage wiederholtes Nachfüllen

abgegohrenen Bieres oder reinen Wassers ergänzt. Die Verlangsamung der Nachgährung wird hauptsächlich durch niedrige Temperatur des Gährungsraumes bewirkt; ist diese nicht zu erreichen, so ist die Darstellung eines allen Anforderungen des Wohlgeschmacks und namentlich der Dauerhaftigkeit entsprechenden Bieres nicht möglich: es sind daher Keller von einer selbst im heißesten Sommer nicht über 5° C. steigenden Temperatur wesentliches Erforderniß zur Erzielung guter Lagerbiere. Wo die örtlichen Verhältnisse der Anlegung solcher Keller nicht günstig sind, muß man durch Eis nachhelfen. Beim Abzapfen des Bieres auf kleinere Fässer oder beim Auffüllen auf Flaschen ist besonders darauf zu sehen, daß die Luft möglichst wenig damit in Berührung komme und die Kohlensäure nicht entweiche. Es gilt dies namentlich für solche Biere, in welchen die Nachgährung schon zum Abschluß gekommen ist und welche sich vollständig abgeklärt haben. Erwartet man keine weitere Nachgährung bei einem klar auf ein frisches Faß gebrachten Biere, so ist das Faß fest zu verspunden. — Ebenso wie auf Fässern kann auch in Flaschen die Nachgährung stattfinden; dabei scheidet sich aber stets Hefe ab; so daß die Annehmlichkeit des stärkeren Moussirens, wodurch sich solches Bier auszeichnet, mit dem Uebelstande verbunden ist, daß sich ein hefiger Bodensatz in der Flasche befindet, welcher entweder gleich beim Ausschenken der Flasche durch die entweichende Kohlensäure aufgerührt wird, oder wenigstens den zuletzt ausgeschenkten Theil des Bieres trübt. — Hierbei ist gleich einer eigenthümlichen Art der Conservirung des immer mehr in Aufnahme kommenden Flaschenbieres zu gedenken, die zuerst von Pasteur für Wein vorgeschlagen wurde, und welche darin besteht, daß das Bier in fest verschlossenen Flaschen einer Temperatur ausgesetzt wird, welche hoch genug ist, um die Lebensfähigkeit der etwa im Biere noch vorhandenen Hefezellen zu zerstören. Zu diesem Zwecke werden die gefüllten Flaschen, nachdem sie mit Draht überbunden sind, in Wasser gesetzt und dieses durch hineingeleiteten Wasserdampf allmälig bis auf 60° erwärmt. So behandeltes Bier hält sich monatelang auf Flaschen und eignet sich besonders zum Export nach Tropengegenden.

Obergährige Biere werden im Allgemeinen nach denselben Prinzipien wie untergährige gebraut. Es ist ein großer Irrthum, wenn man glaubt, daß sie minder gutes Material als jene und mindere Sorgfalt bei der Ausführung aller einzelnen Operationen verlangen; man könnte vielmehr im Gegentheil behaupten, daß nach Maßgabe der geringeren Haltbarkeit des Bieres, welche die Obergährung und die bei ihr in Anwendung kommende höhere Temperatur bedingt, die obigen zu einem guten Bier erforderlichen Bedingungen um so strenger erfüllt werden müssen. Obergährung bringt man in Anwendung theils bei sehr starken oder aus stark gedörrtem Malze gebrauten Bieren, welche, um überhaupt gehörig abzugähren, hierzu der durch Wärme unterstützten kräftigeren Gährung bedürfen; theils in allen Fällen, wo das Bier rascher zum Consum fertig sein soll; aber auch um den Bieren einen frischeren und dabei milden Geschmack zu geben, wie man ihn beim Weißbier und allen leichteren schwach gehopften Bieren verlangt. Zu stärkeren Bieren bedient man

sich bei der Obergährung auch offener Bottiche, man unterbricht die Gährung aber früher als bei untergährigen Bieren und läßt sie in Fässern zu Ende gehen, worauf dann erst das Bier zum Behufe der Nachgährung auf Lagerfässer gebracht wird, in welchen es ähnlich weiter behandelt wird wie untergähriges. Leichtere Biere behandelt man gewöhnlich so, daß sie schon nach einigen Tagen auf Flaschen kommen können; da die Würze vor dem Anstellen nur auf 16—24° C. abgekühlt zu sein braucht, so ist man beim Brauen derselben nicht auf die kältere Jahreszeit beschränkt, und die in einem Bottiche mit Hefe versetzte Würze kommt sogleich, nachdem die Gährung begonnen hat, auf Fässer, welche ein wenig schräg liegen, so daß die aus dem Spundloche ausgestoßene Hefe an der einen Seite des Fasses in das untergestellte Gefäß abfließt. Nach 1 bis 2 Tagen pflegt die Gährung beendet zu sein, und das Bier wird dann sogleich oder erst nachdem die Hefe sich abgesetzt hat, auf Flaschen gefüllt.

§. 53. Die Zusammensetzung des Bieres läßt sich aus den Bestandtheilen und dem Vergährungsgrade der Würze entnehmen. Von den Bestandtheilen der Würze sind es hauptsächlich der Zucker und die kleberartigen Stoffe, welche durch die Gährung eine Veränderung erlitten haben. Sonstige Veränderungen finden gewiß auch noch statt, sie beschränken sich aber auf kleinere Mengen des Würzeextracts und sind uns bis jetzt nicht hinreichend bekannt. Gleichwie bei der Gährung des Weinmostes die das Weinbouquet bildenden ätherartigen Verbindungen, bei der Gährung der Branntweinmaische Amylalkohol und andere das sogenannte Fuselöl zusammensetzende Stoffe entstehen, so sind gewiß auch ähnliche Nebenprodukte im Bier enthalten. Ferner ist kaum anzunehmen, daß die kleberartigen Bestandtheile der Würze nur in der Hefe abgeschieden werden; mit der letzteren schlagen sich dagegen noch einzelne andere Stoffe aus dem Malzextracte nieder, z. B. Hopfenbitter. Gewöhnlich begnügt man sich damit, die in dem Biere aufgelösten festen Bestandtheile mit dem Ausdruck „Extract" zusammenzufassen, und diesen dann Wasser, Alkohol und Kohlensäure gegenüber zu stellen. Die Zusammensetzung des Bierextractes kennen wir ebenso wenig genau wie diejenige des Würzeextractes: es unterscheidet sich von diesem um ein aus der erzeugten Alkoholmenge leicht zu berechnendes Minus zersetzten Zuckers, und um ein dem Stickstoffgehalte der ausgeschiedenen Hefe entsprechendes Deficit stickstoffhaltiger Substanz. Der Hauptbestandtheil des Bierextractes ist Dextrin, nächstdem Zucker und die caramelartigen Zersetzungsprodukte desselben; je vollständiger das Bier vergohren war, um so mehr findet man den Zuckergehalt vermindert, während das Dextrin als nicht gährungsfähige Substanz unzersetzt geblieben ist. Außerdem enthält das Bierextract etwas freie Säure (Milchsäure), einen kleinen Restantheil kleberartiger Substanz, Bestandtheile aus dem Hopfen, Ammoniumverbindungen, Spuren von Fett und die aus der Gerste und dem Wasser in das Bier übergegangenen mineralischen Stoffe, letztere 5 bis 8 Procent vom Gewichte des trocknen Bierextractes betragend. Die Gesammtmenge des Extractes ist sowohl von dem allgemeinen Ge-

halte des Bieres, als von dem angewandten Brauverfahren und dem Vergährungsgrade abhängig: bei bayrischen Bieren kann sie zu durchschnittlich 5 Procent angenommen werden, steigt aber bei den stärksten auf mehr als das Doppelte und erniedrigt sich bei schwachen Bieren bis unter 1 Procent. — Der Alkoholgehalt der Biere geht von einer kaum nachweisbaren Menge desselben, wie sie in den leichtesten Dünnbieren enthalten ist, also von einem Bruchtheile eines Procentes bis zu dem überhaupt durch Gährung einer zuckerhaltigen Lösung direct erreichbaren Maximum hinauf: bei den gewöhnlichen obergährigen Braun- und Weißbieren beträgt er 1,0 bis 2,5 Procent, bei den nach bayrischer Art gebrauten Schenk- und Lagerbieren 3,0 bis 4,0 Procent, bei dem englischen Porter 5,0, bei Doppel-Porter und Ale 5,5 bis über 8 Procent. — Der Kohlensäuregehalt giebt für die Stärke des Bieres gar keinen Maßstab, da im Gegentheile die schwächsten Flaschenbiere darin nicht selten excelliren; für die Güte entscheidet er nur insofern, als er niemals ganz fehlen darf. Zum Wohlgeschmack der stärkeren Biere genügt es, wenn dieselben ein ihnen ungefähr gleiches oder nicht einmal gleiches Volumen Kohlensäure (unter gewöhnlichem Luftdrucke) gelöst enthalten; nach Gewichtsprocenten beträgt dies ungefähr 0,17 bis 0,19.

Um Ermittelung zweckmäßiger Methoden der Untersuchung des Bieres haben sich Fuchs, Zenneck, Kaiser, Steinheil und besonders Balling verdient gemacht. Der Bierkenner beurtheilt nach dem Ansehen, nach der Art des Schäumens, nach Geruch und Geschmack eines Bieres, manche auf dessen Güte bezügliche Feinheiten, welche durch die chemische Analyse oder durch physikalische Prüfungsmittel nicht festgestellt werden können, da wir nicht einmal einen wissenschaftlichen Ausdruck dafür haben; die physikalisch-chemische Untersuchung entscheidet aber mit größerer Sicherheit, als es durch unmittelbare Sinneswahrnehmung möglich ist, über den Gehalt an Alkohol, Extract und Kohlensäure. Sofern nun die Stärke der Biere von beiden Factoren abhängig ist, und aus denselben zugleich ein ziemlich sicherer Schluß auf die Menge des zum Brauen verwandten Malzes, oder, wenn letztere bekannt ist, auf die Ausbeutung desselben gezogen werden kann, müssen uns solche Prüfungsmittel für die Feststellung des Werthes einer Biersorte und als Controle über jeden einzelnen Brauproceß unentbehrlich erscheinen. Indem wir sie während des Verlaufes der Gährung wiederholt in Anwendung bringen, geben sie uns zugleich einen festen Anhalt, um den Vergährungsgrad und die Intensität der einzelnen Gährungsstadien zu beurtheilen. Die Hülfsmittel der Untersuchung sind entweder solche, welche auf eine directe Abscheidung der einzelnen Bestandtheile abzielen, oder sie beruhen darauf, daß man gewisse physikalische Wirkungen beobachtet, welche die Hauptbestandtheile des Bieres je nach ihrer Menge hervorbringen. Von der letzteren Art sind die hallymetrische, die optische und die saccharometrische Bierprobe. Der Alkohol wird direct bestimmt, indem man eine abgewogene Menge, etwa 250 Gramm, Bier aus einer Retorte fast zur Hälfte abdestillirt, die Dämpfe sorgfältig abkühlt, das Destillat wägt, mittelst einer genauen specifischen Gewichtsbestimmung oder mittelst eines in den niedern Graden

zuverlässigen Alkoholometers den Alkoholgehalt desselben bestimmt, und denselben für das der Destillation unterworfene Bier procentisch berechnet. Den Extractgehalt erfährt man durch Abkochen einer gewogenen Menge Biers in einem tarirten Schälchen, und Abwägung des trocknen Rückstandes, nachdem er bei 110° im Luftbade vollständig entwässert war. Noch leichter läßt er sich finden, indem man nach Zenneck das abgewogene Bier unter Vermeidung des Verspritzens oder Ueberschäumens auf die Hälfte, d. h. bis aller Alkohol ausgetrieben ist, einkocht, durch Wasserzusatz genau das frühere Gewicht herstellt, und nun mit dem Saccharometer prüft oder das specifische Gewicht ermittelt und aus der früher (pag. 96) für Zuckerlösungen gegebenen Tabelle die zugehörige Procentzahl abzieht, da das spec. Gewicht einer Flüssigkeit von einem bestimmten Gehalte an Malzextract ebenso groß ist als das einer Flüssigkeit von gleich hohem Zuckergehalt.

Die Kohlensäuremenge ergiebt sich aus dem Gewichtsverluste, welchen man an dem Biere beobachtet, wenn man es mit der Vorsicht erwärmt, daß die Kohlensäure ausgetrieben wird, aber kein Wasser- und Alkohol-Dampf verloren gehen kann. Es dient dazu ein mit Chlorcalciumrohr versehener tarirter Glaskolben.

Die von Fuchs angegebene und von Kaiser zu seiner Bieranalyse vielfach benutzte hallymetrische (von ἅλς, das Salz, und λύω, ich löse) Bierprobe beruht darauf, daß man die Mengen reinen Kochsalzes beobachtet, welche von dem Biere, bevor und nachdem es gekocht ist, aufgelöst werden. 1 Theil Kochsalz braucht nämlich zu seiner Auflösung 2,778 Theile Wasser, oder 100 Gewichtstheile Wasser lösen 36 Kochsalz; 100 Gewichtstheile Bierextract aber lösen nach Maßgabe der in ihnen enthaltenen geringeren Wassermenge weniger Kochsalz. Enthält z. B. eine solche Flüssigkeit 6 Proc. Extract, so sind in 100 Theilen derselben nur 94 Theile Wasser enthalten, und diese lösen nicht 36, sondern nur 33,84 Gewichtstheile Kochsalz. Setzt man zu 100 Theilen einer Bierextractlösung 36 Theile Kochsalz, und bleiben nach dem Umschütteln 3,26 Kochsalz ungelöst, ersieht man also daraus, daß 32,74 gelöst sind, so berechnen sich aus der letzteren Zahl durch Multiplication mit 2,778 die Procente Wasser in jener Extractlösung, nämlich 90,95. Ist außer dem Extracte noch Alkohol vorhanden, so ist die Löslichkeit des Kochsalzes in dieser Flüssigkeit, also z. B. in ungekochtem Biere, noch um so viel mehr vermindert, wie der Alkohol einen gewissen Theil des Wassers in Bezug auf dessen Lösungsvermögen gegen Kochsalz unwirksam macht; nach welchem Verhältniß dies geschieht, ist für die bei Bieren vorkommenden Alkoholprocente durch besondere Versuche von Gemischen von Alkohol und Wasser festgestellt und von Steinheil eine Tabelle darüber entworfen. Die Genauigkeit dieser Methode wird übrigens von verschiedenen Seiten bezweifelt, auch wird das Hallymeter nur noch wenig angewandt.

Steinheil's optisch-aräometrische Bierprobe gründet sich auf das Verhältniß des Lichtbrechungsvermögens zum Gehalte des Bieres an Alkohol und Extract. Mit so großem Scharfsinn auch der Urheber

dieses Verfahrens dasselbe praktisch nutzbar zu machen versucht hat, so hat dasselbe doch bei andern Technologen begründete Opposition gefunden und konnte daher nicht zu allgemeiner Geltung kommen.

Die saccharometrische Bierprobe Balling's ist weiter nichts als das bereits früher (S. 88) erörterte Attenuationsgesetz in seiner besonderen Anwendung auf die Prüfung des Bieres. Dadurch, daß bei der Biergährung Hefe abgeschieden wird, vergrößert sich im Vergleiche zur Gährung einer reinen Zuckerlösung die Attenuation, die Alkoholfaktoren werden verkleinert und die Werthe der Attenuations-Quotienten verändert. Indem Balling an einer großen Zahl verschiedener Biere die Verhältnisse einer vergleichenden Prüfung unterwarf, gelangte er zu dem Resultate, daß die gefundenen Zahlen auf alle Arten von Bier und auch auf Branntweinmaischen Anwendung finden. Es ist dies Resultat darum ein sehr unerwartetes, weil es sich nur aus der nicht wahrscheinlichen Voraussetzung erklären läßt, daß überall für gleiche Mengen zersetzten Zuckers gleiche Mengen Hefe abgeschieden werden. Balling nimmt an, daß, wie schon oben erwähnt wurde, 100 Theile Würzextract 48,391 Gewichtstheile Alkohol, 46,286 Kohlensäure und 5,323 Hefe liefern.

Tabelle
der Alkoholfactoren und Attenuations-Quotienten für die Gährung der Bierwürzen von 6 bis 30 Procent Extractgehalt derselben.

Ursprüngliche Concentration der Würzen nach Saccharometerproc.	Alkoholfactoren für die scheinbare Attenuation	Alkoholfactoren für die wirkliche Attenuation	Attenuations-Differenz	Attenuations-Quotienten	Werth von $\frac{c}{b}$
= p	= a	= b	= c	= q	
6	0,4073	0,4993	2,2096	1,226	4,4247
7	0,4091	0,5020	2,2116	1,227	4,4052
8	0,4110	0,5047	2,2137	1,228	4,3859
9	0,4129	0,5074	2,2160	1,229	4,3668
10	0,4148	0,5102	2,2184	1,230	4,3478
11	0,4167	0,5130	2,2209	1,231	4,3289
12	0,4187	0,5158	2,2234	1,232	4,3103
13	0,4206	0,5187	2,2262	1,233	4,2918
14	0,4226	0,5215	2,2290	1,234	4,2734
15	0,4246	0,5245	2,2319	1,235	4,2553
16	0,4267	0,5274	2,2350	1,236	4,2372
17	0,4288	0,5304	2,2381	1,237	4,2194
18	0,4309	0,5334	2,2414	1,238	4,2016
19	0,4330	0,5365	2,2448	1,239	4,1840
20	0,4351	0,5396	2,2483	1,240	4,1666

Ursprüngliche Concentration der Würzen nach Saccharometerproc.	Alkoholfactoren für die scheinbare Attenuation	Alkoholfactoren für die wirkliche Attenuation	Attenuations-Differenz	Attenuations-Quotienten	Werth von $\frac{c}{b}$
= p	= a	= b	= c	= q	
21	0,4373	0,5427	2,2519	1,241	4,1493
22	0,4395	0,5458	2,2557	1,242	4,1322
23	0,4417	0,5490	2,2595	1,243	4,1152
24	0,4439	0,5523	2,2636	1,244	4,0983
25	0,4462	0,5555	2,2677	1,245	4,0816
26	0,4485	0,5589	2,2719	1,246	4,0650
27	0,4508	0,5622	2,2763	1,247	4,0485
28	0,4532	0,5656	2,2808	1,248	4,0322
29	0,4556	0,5690	2,2854	1,249	4,0160
30	0,4580	0,5725	2,2902	1,250	4,0000

Das Verfahren bei der saccharometrischen Bierprobe ist nun folgendes: Von dem zu untersuchenden Biere bringt man etwa 250 Gramm in eine trockene Flasche, schüttelt es darin so lange, bis, indem man von Zeit zu Zeit den aufgesetzten Korkstöpsel lüftet, die Kohlensäure entfernt ist; war das Bier trübe, so ist es nach Austreibung der Kohlensäure noch rasch und unter Abhaltung der Luft zu filtriren. Von dem klaren entkohlensäuerten Biere dient nun ein Theil dazu, das specifische Gewicht für die Temperatur von 17,5° C. zu bestimmen, indem man sich des Piknometers oder besser der Westphal'schen Wage bedient; ein anderer Theil desselben wird genau gewogen, über die Hälfte eingedampft (wobei Verspritzen und Ueberschäumen vermieden werden muß) und, nachdem durch Zusatz von Wasser das ursprüngliche Gewicht wieder hergestellt ist, wiederum das specifische Gewicht bei 17,5° bestimmt. Gesetzt, man habe für das ungekochte entkohlensäuerte Bier das specifische Gewicht 1,024 gefunden, so erfahren wir aus der Tabelle pag. 93, daß demselben 6 Procente Malzextract entsprechen = m; das specifische Gewicht des gekochten Bieres sei 1,030, entsprechend 7,5 Procenten Malzextract = n. Die Attenuationsdifferenz ist also in diesem Falle = 7, 5 — 6, 0 = 1,5. Sucht man nun nach der Gleichung $p = \left(\frac{n - m}{q - 1}\right) + n$ den einstweiligen Werth von p, und setzt zu diesem Behufe q = 1,234, so berechnet sich für $p = \frac{1,5}{0,234} + 7,5 = 13,91$; für eine Würze von 13,91 Proc. Extractgehalt ist aber nach obiger Tabelle der Attenuationsquotient q = 1,234, also gleich dem vorläufig angenommenen, und daher der Werth von 13,91 für p, d. i. der

Extractgehalt der Würze, woraus das geprüfte Bier gebraut ist, beizubehalten; der zugehörige Alkoholfactor für die wirkliche Attenuation = b ist 0,5215. Der Alkoholgehalt des Bieres berechnet sich: A = (p — n) b, also = (13,91 — 7,5) 0,5215 = 3,343. Das Bier enthält also in 100 Gewichtstheilen 3,343 Alkohol, 7,5 Extract und 89,157 Wasser.

§. 54. Die Bierbrauerei wird gewöhnlich zu den landwirthschaftlich technischen Gewerben gezählt, obschon sie in der Wirklichkeit überwiegend in Städten betrieben wird. Es ist hier nicht der Ort, alle die einzelnen Umstände zu erörtern, wodurch der Betrieb des Brauprocesses das eine Mal passender den städtischen Gewerben anheimfällt, unter andern Verhältnissen aber naturgemäßer und gewinnbringender wird, wenn er auf das Land verlegt ist; bei den darauf bezüglichen Fragen wird aber als wichtiges Moment immer in Betracht kommen, welchen landwirthschaftlichen Nutzungswerth die Rückstände von der Verarbeitung des Malzes zu Bier haben: es sind dies die Malzkeime und die Trebern. Von ersteren ist bereits kurz die Rede gewesen, und das darüber mitgetheilte durch folgende genauere Untersuchungsresultate, welche wir Ritthausen und Scheven verdanken, zu ergänzen:

a) Zwei von Scheven untersuchte Proben von Malzkeimen waren zusammengesetzt in 100 Gewichtstheilen:

	lufttrocken a	lufttrocken b	bei 110° getrocknet a	bei 110° getrocknet b
Wasser	7,18	20,53	—	—
Asche	6,80	6,33	7,32	7,96
Holzfaser	17,03	18,73	18,34	23,56
sonstige stickstofffreie Verbindungen	45,33	31,48	48,81	39,62
Stickstoffverbindungen	23,66	22,93	25,53	28,86
	100,00	100,00	100,00	100,00
Stickstoff	3,74	3,62	4,03	4,56

	a	b
Verhältniß der Stickstoffverbindungen zu den stickstofffreien organischen Bestandtheilen	1:1,91	1:1,37
Verhältniß der Asche zu den organischen Verbindungen	1:12,6	1:11,60
Verhältniß der Holzfaser zu den stickstoffhaltigen und stickstofffreien Verbindungen	1:4,05	1:2,48

Dem Futterwerthe nach würden sie nach dieser Zusammensetzung fast den Erbsen gleichkommen, und zur Düngung benutzt 3,5 Gewichtstheile derselben als Aequivalent für 1 Gewichtstheil besten Guanos anzusehen sein. Ferner ist hierbei in Betracht zu ziehen, daß 100 Gewichtstheile Gerste 3 Theile Malzkeime liefern.

b) Treber von der Lagerbierbrauerei zu Lütschena und von der Brauerei einfachen Bieres zu Möckern bei Leipzig:

Das Malz, woraus erstere Treber hervorgingen, bestand in 100 Gewichtstheilen aus:

	lufttrocken	bei 110° getrocknet
Wasser	4,20	—
Asche	2,67	2,78
Holzfaser	8,70	9,08
sonstige stickstofffreie Verbindungen	75,83	79,17
eiweiß- und kleberartige Verbind.	8,60	8,97
	100,00	100,00
Stickstoff	1,358	1,417

Treber (im Mittel von verschiedenen Brauoperationen):

	lufttrocken		bei 110° getr.
	von Lagerbier	von einfachem Bier	von einfachem Bier
Wasser	74,29	76,28	—
Asche	1,29	1,28	5,39
Holzfaser	7,52	6,62	27,77
sonstige stickstofffreie Verbind.	11,96	10,72	45,40
eiweiß- und kleberartige Verb.	4,94	5,10	21,44
	100,00	100,00	100,00
trockene Substanz	25,71	23,72	—
Stickstoff	0,782	0,817	3,487

Sofern der Stickstoffgehalt dem Futterwerthe zu Grunde gelegt werden darf, würde dieser für nasse Treber $^5/_8$ Heuwerth, und für die trockene Substanz dem $2^1/_2$ fachen Heuwerthe gleich zu setzen sein.

§. 55. **Die Branntweinbrennerei.** Der Name **Branntwein** bezieht sich auf die ursprüngliche und ausschließliche Gewinnung desselben aus Wein und auf Benutzung von Hitze zu seiner Darstellung. Von dem Weine ist auch das Flüchtige oder Geistige darin, der Weingeist (spiritus vini) benannt, welche Bezeichnung zuerst im 15. Jahrhundert bei **Basilius Valentinus** vorkommt, während der Name aqua ardens oder aqua vitae schon im 13. Jahrhundert gebraucht ist. Vom 16. Jahrhundert an wurde die Bezeichnung **Alkohol** für fein zertheilte Körper und darnach auch für den Weingeist gebräuchlich; es ist aber keineswegs wahrscheinlich, daß die Araber, aus deren Sprache man das Wort herleitet, etwas Anderes als einen zuckerförmigen Stoff darunter verstanden, **Kopp** meint sogar, daß durch Verwechselung aus der Bezeichnung spiritus alcalisatus (über Pottasche abgezogener Weingeist) spiritus alcolisatus, später alcool spiritus vini entstanden sei. Die Araber sollen zuerst im 10. Jahrhundert den Branntwein zu arzneilichen Zwecken aus Wein bereitet und die Darstellung geheim gehalten haben. Noch im 14. Jahrhundert war der Genuß desselben auf medicinischen Gebrauch beschränkt; erst im 15. Jahrhundert verbreitete er sich unter dem Volke in Europa als Getränk. Gegen Ende des 15. Jahrhunderts scheint man schon seine Darstellung aus Getreide gekannt zu haben, was schon durch die dem Weine ähnlichen berauschenden Wir-

kungen des Bieres veranlaßt sein mag. Vom 16. Jahrhundert an wurde seine Verbreitung so allgemein, daß sie selbst durch die in verschiedenen Ländern gegen seinen Genuß erlassenen Gesetze nicht mehr verhindert werden konnte, vielmehr vervollkommnete sich seine Darstellung in Deutschland um so mehr, je größere Mengen von Italien eingeführt wurden.

Den größten Aufschwung erfuhr die Branntweinbrennerei, seitdem die Kartoffeln sich als ein besonders ergiebiges Material der Alkoholerzeugung erwiesen hatten, und ihre Cultur in Verbindung mit dem Branntweinbetriebe einen immer größeren Umfang erlangte. Wenn auch die Entwickelung dieses Gewerbes einen Hemmschuh in dem Auftreten der Kartoffelkrankheit fand, so ist die Fabrikation, wie sich aus der Vergleichung der Steuersummen ergiebt, doch fast fortwährend gestiegen. Außer Getreide und Kartoffeln können noch andere stärkemehl- oder zuckerhaltige Stoffe zur Alkoholgewinnung benutzt werden, man hat sogar schon Versuche gemacht, die Cellulose auf Alkohol auszubeuten.

Die einfachste Darstellung von Branntwein oder — um es allgemeiner auszudrücken — von alkoholreichen Destillationsprodukten ist diejenige, welche schon fertige, ursprünglich zu andern Zwecken dargestellte Erzeugnisse alkoholischer Gährung benutzt. Da diese auf bloße Destillation, z. B. von Wein oder Abfällen der Weinbereitung, beruhende Darstellung ganz derselben Art ist, wie diejenige, welche mit der eigentlichen Branntweinmaische vorgenommen wird, so übergehen wir sie, und bringen nur im Allgemeinen in Erinnerung, daß alle zuckerhaltigen Pflanzensäfte, sofern sie der alkoholischen Gährung fähig sind, auch zu Branntwein verarbeitet werden können. Die Darstellung von Rum und andere auf unser Klima keine Anwendung findende Fabrikationen alkoholischer Destillate werden gleichfalls ausgeschlossen bleiben.

Als landwirthschaftlich-technisches Gewerbe, und zugleich durch den Umfang ihres Betriebes, ist die Fabrikation von Branntwein und Spiritus aus mehligen Früchten, dem Haupterzeugnisse landwirthschaftlicher Produktion in den gemäßigten Klimaten, von überwiegender Bedeutung, namentlich für Deutschland, wo sie seit der allgemeineren Verwendung von Kartoffeln als alkoholgebendes Material ein Hülfsmittel der höheren Verwerthung dieser Bodenprodukte und durch die Art ihrer Rückwirkung auf den landwirthschaftlichen Betrieb in noch weiterer Bedeutung ein mächtiger Hebel der Landwirthschaft geworden ist.

Von den bei uns cultivirten mehligen Früchten finden Kartoffeln, Roggen und Gerste, letztere in der Form von Malz und in der Bedeutung als zuckerbildendes Hülfsmaterial, fast ausschließlich Verwendung. Muß der Spiritusfabrikant die Materialien kaufen, so leitet ihn als Hauptrücksicht für die von ihm zu treffende Wahl der Preis der einzelnen Früchte; er legt sich also die Frage vor: wie viel ein gewisses Gewicht Stärke in Form von Kartoffeln oder Roggen, Weizen &c. kostet? Es können dabei noch andere Umstände mit bestimmend sein, z. B. zu Gunsten des Roggens die mit der Branntweinbrennerei verbundene Hefefabrikation oder der höhere Marktpreis des Kornbranntweins sprechen. Sind solche

Rücksichten nicht vorhanden, so läßt sich die Frage leicht beantworten: kosten z. B. 100 Kilo Kartoffeln 6 Mark, 100 Kilo Roggen 15 Mark, und enthalten die Kartoffeln 16 Proc. Stärke, der Roggen aber 60 Proc., so werden 40 Kilo Stärke in Form von Kartoffeln eben so theuer bezahlt wie 60 Kilo in Form von Roggen; es liegt daher die Entscheidung für den letzteren sehr nahe. Kosten aber 100 Kilo Kartoffeln nur 4 Mark, und beträgt der Stärkegehalt derselben 20 Proc., während der Preis des Roggens mit 60 Proc. Stärke 15 Mark bleibt, so kosten $3\frac{3}{4}$ Gewichtstheile Stärke in Form von Kartoffeln nicht mehr wie 3 Theile in Form von Roggen; trotzdem könnte man aber veranlaßt sein, beim Roggen zu bleiben, weil einmal der Brennereibetrieb darauf ausschließlich eingerichtet ist, und die geringere Spiritusausbeute durch den größeren Werth des Kornbranntweins, der Schlempe und durch die Nebenbenutzung der Hefe reichlich aufgewogen wird. Aus diesen Gründen wird in den meisten Städten fast nur Roggen zu Spiritus verarbeitet. Für den Landwirth ist in den meisten Fällen die Spiritusfabrikation nur ein Motiv, die eigenen Bodenerzeugnisse höher zu verwerthen, indem er ihnen in Form von Spiritus und mittelst der Schlempe erzeugter thierischer Produkte einen nach Maßgabe der Lage und Bodenbeschaffenheit seines Gutes vortheilhafteren Markt verschafft, und dabei die Rücksicht für Erhaltung der Bodenkraft wahrt. Von den vielen nur nach localen Verhältnissen zu beurtheilenden Rücksichten, welche hierbei wesentlich in Betracht kommen, sei hier nur diejenige hervorgehoben: wie viel Stärke, also Alkohol erzeugendes Material durch eine oder die andere Frucht auf einer bestimmten Bodenfläche producirt werden kann. Es rechnet sich leicht heraus, daß die Antwort auf diese Frage zu Gunsten der Kartoffeln ausschlägt. Nehmen wir den Ertrag an Kartoffeln auch nur 6 Mal so hoch dem Gewichte nach als denjenigen von Roggen (im Durchschnitt wird man ihn 10fach rechnen dürfen) und den Stärkegehalt der Kartoffeln zu 17 Proc., des Roggens zu 60 Proc., so stellt sich das Verhältniß der Produktion an Stärke durch Kartoffeln gegen diejenige durch Roggen wie 5 : 3 heraus.

Da mittelst der vollkommneren Destillirgeräthschaften fast ganz allgemein sogleich ein alkoholreicheres Destillat, also nicht Branntwein, sondern stärkerer Spiritus gewonnen wird, so soll künftighin statt Branntweinbrennerei der Ausdruck Spiritusfabrikation gebraucht werden.

§. 56. Die Fabrikation des Spiritus aus Kartoffeln ist nur möglich durch einen der alkoholischen Gährung vorausgehenden Proceß, durch welchen die Stärke der Kartoffeln in Zucker umgewandelt wird. Es kann dies ganz nach Art der Stärkezuckerfabrikation geschehen, oder indem man die Stärke nicht erst aus den Kartoffeln abscheidet, sondern, ohne sie von den übrigen Bestandtheilen der entsprechend zerkleinerten Kartoffeln zu trennen, den Bedingungen ihrer Umwandlung in Zucker unterwirft. Das letztere Verfahren hat sich bis jetzt als das vortheilhaftere bewährt, und als zuckerbildende Substanz läßt man Diastase im Malz wirken, jedoch gleichfalls nicht getrennt von den

übrigen Bestandtheilen des Malzes, sondern in Verbindung mit denselben und in der Absicht, daß sie ihren besonderen Beitrag zur Alkoholerzeugung liefern.

Da bei der Spiritusfabrikation also die Diastase des Malzes eine größere Menge von Stärke in Zucker umbilden soll, als das Malz selbst enthält, und die bloße Ueberführung von einem Theile der Stärke zu Dextrin nicht genügt, so ist bei der Bereitung, Behandlung und Verwendung des Malzes ganz besondere Rücksicht darauf zu nehmen, daß es möglichst reich an Diastase sei, und diese zur vollsten Wirksamkeit komme. In ersterer Beziehung gelten ganz dieselben Regeln, nach welchen das Malz für die Brauerei dargestellt wird, wenigstens so weit, bis der Keimungsproceß vollendet ist; von da an aber muß der Conservirung und möglichsten Verwerthung der Diastase um so größere Aufmerksamkeit geschenkt werden, je geringer die Malzquantität sein soll, welche für ein bestimmtes Quantum Kartoffeln bestimmt ist. Durch das Trocknen und Darren des Malzes findet immer eine gewisse Beeinträchtigung seines Gehaltes an wirksamer Diastase statt; es zeigt sich nach dem Darren in dem Verhältnisse weniger wirksam als vorher, daß 4 Gewichtstheile trockene Substanz ungetrockneten Malzes in ihrer Wirkung 5 Theilen gedarrtem gleichgestellt werden können. Aus der gehörigen Würdigung dieser Thatsache ist der Brennereibetrieb mit grünem Malze hervorgegangen. Derselbe gewährt außer der Ersparniß an Malz den Vortheil, daß man alle zum Trocknen und Darren des Malzes nöthigen Einrichtungen und Arbeiten entbehren kann. Eine Schwierigkeit erwächst aber aus der Nothwendigkeit, mit dem Malzungsgeschäfte sich so einzurichten, daß für jeden Tag immer das gerade für den Betrieb nöthige Quantum Malz fertig ist, oder wenn das fertige grüne Malz auch noch einen Tag aufgehoben werden kann, ohne an Güte wesentlich zu verlieren, so würden doch, wenn der ganze Malzungsproceß 6 Tage dauert, immer 3 Malzportionen gleichzeitig in Bearbeitung sein müssen, von denen die eine der anderen um 2 Tage voraus ist. Dies läßt sich aber nur sicher erreichen, wenn man immer über dieselbe Temperatur verfügen kann, und alle Unterbrechungen zu vermeiden sind. Die Aufbewahrung des fertigen, zur Verwendung aber erst am folgenden Tage bestimmten Malzes geschieht am besten in dem Malzungsraume selbst. Der Wassergehalt des grünen Malzes beträgt ungefähr 42 Procent; es würden daher, wenn man bei lufttrockener Darrung 5 Proc. hygroskopische Feuchtigkeit rechnet, 163,8 Gewichtstheile grünes Malz dieselbe Menge trockner Substanz enthalten wie 100 Darrmalz. Sollen aber 4 Theile trockener Substanz grünen Malzes so viel leisten als 5 Theile Darrmalz, so würden jene 4 Theile repräsentirt sein durch ungefähr 7 Theile grünen Malzes, und diese Menge also der Wirkung nach ein Aequivalent sein für 5 Gewichtstheile Darrmalz. Damit die Diastase des Malzes wirksam sein könne, muß sie aufgelöst sein; sie läßt sich aber um so vollständiger durch Wasser ausziehen, je mehr das Malz zerkleinert ist. Bei Darrmalz hat wegen seiner mürben Beschaffenheit diese Zerkleinerung keine Schwierigkeiten;

das grüne Malz ist aber so zähe, daß es sich nicht schroten, sondern nur quetschen läßt. Es dienen dazu eiserne Quetschwalzen, welche bei ihrer Umdrehung sich gegen einander und mit ungleicher Geschwindigkeit bewegen; sie müssen sehr eng gegen einander gestellt sein, und das Malz bei der Aufschüttung sich gleichmäßig über die ganze Rinne zwischen den Walzen und zugleich so vertheilen, daß immer nur eine Reihe Körner auf einmal die Rinne passirt. Geschieht die Umdrehung mittelst einer Kurbel und durch Menschenhände, so können 3 Mann in einer Stunde 50 Kilo grünes Malz quetschen; derselbe Apparat leistet aber durch ein Göpelwerk oder eine Dampfmaschine bewegt das Vierfache.

Bei den Kartoffeln entscheidet, was ihren Werth für die Spiritusfabrikation betrifft, zunächst und am meisten der Stärkegehalt, da ja die Stärke der eigentliche Spiritusfactor ist. Der Fabrikant, welcher sie ankaufen muß, hat keine andere Rücksicht zu nehmen, als diese, und die auf gesunde Beschaffenheit derselben, während der Landwirth, welcher sie anbaut, um sie zu Branntwein zu verarbeiten, zugleich den Ernteertrag der damit bebauten Bodenfläche im Auge haben muß. Von der Zusammensetzung der Kartoffeln und den Hülfsmitteln zur Bestimmung des Stärkegehaltes wird später bei Besprechung der Stärkefabrikation die Rede sein. Da die Kartoffeln sehr häufig nicht gewogen, sondern gemessen werden, so muß man das Gewicht des der Messung zu Grunde liegenden Cubikraumes mit berücksichtigen; dasselbe wird durch ihre Gestalt, Größe und specifisches Gewicht bedingt, und bietet bei Vergleichung verschiedener Sorten überraschend große Unterschiede dar. Die mehr oder minder mehlige Beschaffenheit influirt nicht nur direct auf die Spiritusausbeute durch das dem Stärkegehalte correspondirende Maximum von Alkohol, welches sich stöchiometrisch berechnet zu 56,79 Proc. von 100 Gewichtstheilen Stärke, sondern zugleich indirect dadurch, daß die stärkereicheren Kartoffeln zu einer vollständigeren Auflösung ihres mehligen Inhaltes beim Einmaischungsprocesse durch das Kochen vorbereitet werden, während die wässerigen sich schliefig kochen, und dadurch der zur Einwirkung der Diastase erforderlichen feinen Zertheilung weit mehr widerstehen. Die kranke Beschaffenheit der Kartoffeln kann ihren Werth für die Alkoholerzeugung auf mehrfache Weise beeinträchtigen: sind sie angefault, so wirken sie nachtheilig auf den Gährungsproceß oder bieten nach dem Kochen eine für die Diastasewirkung unvortheilhafte mechanische Beschaffenheit dar; dies ist besonders der Fall bei der Trockenfäule, indem die davon afficirten Kartoffeln sich weder weich kochen, noch sonst hinreichend fein vertheilen lassen. — Bei der Aufbewahrung ist dafür zu sorgen, daß die Kartoffeln im Winter vor Frost geschützt bleiben, gegen das Frühjahr hin nicht auskeimen und zusammenschrumpfen.

Bei dem für den Branntweinbrennereibetrieb erforderlichen Wasser sind, was seine Qualität betrifft, ähnliche Rücksichten zu nehmen, wie für die Bierbrauerei; wenn ein Wasser von minderer Reinheit auch nicht, wie bei jenem Gewerbe, geradezu als unbrauchbar bezeichnet werden kann, so ist doch nicht zu leugnen, daß die Spiritusausbeute durch faulende organische Gemengtheile des Wassers, welche auf die Gährung influiren, beeinträch-

tigt wird, und ebenso ist es keineswegs für gleichgültig zu halten, welche mineralischen Substanzen sich in dem Wasser gelöst befinden, ob es also hart oder weich, ob es eisenhaltig sei oder nicht u. dgl. m. Außer der chemischen Beschaffenheit kommt beim Wasser auch seine Temperatur in Betracht, da es sich bei mehreren Operationen um Einhaltung bestimmter Wärmegrade handelt, an deren Hervorbringung das zur Disposition stehende Wasser, namentlich als Abkühlungsmittel, betheiligt ist.

Die Feststellung des Verhältnisses von Wasser zur trocknen Substanz bei der Mischung der Materialien und die richtige Vertheilung der disponiblen Wassermengen auf die einzelnen Abschnitte des Processes ist eine um so wichtigere Rücksicht, da nicht nur die Alkoholausbeute, überhaupt die eigentlich technischen Erfolge des Betriebes davon abhängig sind, sondern auch durch den bestehenden Modus der Steuererhebung von Branntwein die Rentabilität der Fabrikation zum Theil dadurch bedingt ist, daß die gährende Maische eine im Verhältniß zu ihrem Volum reiche Alkoholausbeute liefere; Letzteres ist aber nur möglich, wenn die Menge des Wassers im Verhältniß zu den Alkohol liefernden festen Bestandtheilen in der Maische möglichst klein ist. Durch das Bedürfniß, aus dem besteuerten Cubikinhalte der Gährungsgefäße ein Maximum von Alkohol zu erzielen, ist man zu immer consistenterem Maischen hingedrängt worden, und bei dem schwer zu überschreitenden Verhältnisse von 1 Gewichtstheil trockner Substanz zu höchstens 5 Theilen Wasser angelangt. Von diesen als Norm angenommenen 5 Theilen Wasser (man rechnet oft nur 3—4) ist das meiste schon in den Kartoffeln enthalten. Beträgt die Menge trockner Substanz in den Kartoffeln 25 Procent, und rechnen wir zum Einmaischen auf 100 Kilo Kartoffeln 7 Kilo grünes Malz (entsprechend 4 Kilo trockenem), zur Hefemaische noch fernere $1\,^3/_4$ Kilo grünes Malz (= 1 Kilo trockenem), so kommen auf 100 Kilo Kartoffeln 30 Kilo trockene Substanz der Materialien, und in letzteren $78\,^3/_4$ Kilo Wasser, es bleiben also, um das Verhältniß von 1 zu 5 zu erreichen, noch $71\,^1/_4$ Kilo Wasser, welches zu jenem hinzukommt. Hieraus berechnen sich folgende räumliche Verhältnisse: 100 Kilo Kartoffeln nehmen im gekochten, zerkleinerten und eingemaischten Zustande den Raum von 90 Liter Wasser ein, $8\,^3/_4$ Kilo zerquetschtes und eingeweichtes grünes Malz den Raum von ungefähr $7\,^1/_4$ Liter Wasser; Kartoffeln und Malz zusammen beanspruchen also einen Raum von $97\,^1/_4$ Liter, so daß mit den zuzusetzenden $78\,^3/_4$ Liter Wasser, 100 Kilo Kartoffeln zusammen mit den übrigen Zuthaten 176 Liter Maischraum einnehmen. Da die Maische bei der Gährung sich ausdehnt, so ist dafür ein entsprechend größerer Inhalt des Gährbottichs zu berechnen; der sogenannte Steigraum beträgt bei nicht zu stürmischer Gährung $^1/_{15}$ bis höchstens $^1/_{10}$; es kommen also zu jenen 176 Liter noch 12 bis 18 hinzu, so daß der gesammte Gährbottichraum für 100 Kilo Kartoffeln zu ungefähr 190 Liter angenommen werden kann. Wird statt des hier angenommenen Verhältnisses von 1 zu 5 ein noch kleineres gewählt, so kann der Raum noch mehr beschränkt werden.

Die einzelnen Operationen des Brennereiprocesses sind in ihrer

Aufeinanderfolge: das Kochen der Kartoffeln, das Einmaischen, das Abkühlen der Maische, die Gährung (nebst der vorausgegangenen Vorbereitung oder Darstellung der Hefe) und die Destillation.

Das Kochen der Kartoffeln. Wenn man von jeder anderen Art der Umwandlung von Stärke in Zucker als derjenigen, welche auf der Wirkung der Malzdiastase beruht, absehen will, so ist keine Art der Vorbereitung der Kartoffeln für diesen Zuckerbildungsproceß zweckentsprechender, als das einfache Kochen und nachherige Zerkleinern derselben. Durch das Kochen wird nicht nur die Stärke in den der Einwirkung der Diastase zugänglichsten aufgequollenen Zustand versetzt, sondern vermöge der zelligen Structur der Kartoffeln und der Lostrennung der Zellen von einander beim Kochen die vollkommenste und gleichartigste Auseinandertheilung der Stärkepartien ermöglicht. Es ist also wesentlich dabei, daß vor oder während des Kochens die organische Structur der Kartoffeln, die Integrität ihrer Zellwandungen nicht verletzt werde (weshalb z. B. erfroren gewesene oder kranke Kartoffeln sich schwieriger in den geeigneten Zustand versetzen lassen), daß sie gehörig gar kochen, und nachher keine ihre Lockerheit beeinträchtigende Einwirkung erfahren. Die zweckmäßigste und daher allgemein übliche Art des Kochens der Kartoffeln ist diejenige mit Wasserdämpfen. Es gehört daher schon darum in jede Brennerei ein Dampfkessel, dessen Dimensionen groß genug sein müssen, um neben den anderen Zwecken, welche er zu erfüllen hat, auch das Dämpfen der Kartoffeln mit zu übernehmen. Man kann annehmen, daß je 100 Kilo Kartoffeln den Dampf von 25 Kilo Wasser zum Garkochen erfordern. Das hölzerne Gefäß, in welchem die Kartoffeln dem Wasserdampfe ausgesetzt werden, heißt das Dampffaß. Seine Größe richtet sich nach der auf einmal zu verarbeitenden Kartoffelmenge. Im oberen Boden hat es eine dampfdicht verschließbare Oeffnung zum Einschütten der Kartoffeln, eine andere desgleichen unten an der einen Seite über dem Siebboden zum Entleeren, eine dritte im oberen Boden oder an dem oberen Theile der Seitenwand zum Einlassen des Dampfes, und eine vierte unten zum Ablassen des condensirten Wassers. Der Siebboden, auf welchen die Kartoffeln zu liegen kommen, ist in geringer Entfernung vom untern Boden und so eingelegt, daß er etwas abwärts gegen die zum Herausnehmen der Kartoffeln dienende Oeffnung geneigt ist. Die Aufstellung des Dampffasses wird so beschafft, daß es sich leicht füllen läßt und die gargekochten Kartoffeln sogleich in den Rumpf des zum Zerkleinern dienenden Quetschapparates fallen. Vor dem Einschütten in das Dampffaß läßt man die Kartoffeln, damit locker anhängende Erde und Steine abfallen, über ein schrägliegendes Lattengestell laufen, und wäscht sie dann mittelst der bei der Stärkefabrikation zu erwähnenden Waschtrommel. Das Kochen selbst geschieht einfach, indem man durch den geöffneten Dampfhahn die Wasserdämpfe in das Faß einläßt, und nur dafür sorgt, daß die Dämpfe reichlich genug einströmen, um das Garkochen möglichst zu beschleunigen; dasselbe darf bei guten und gesunden Kartoffeln nicht viel über eine Stunde dauern; sobald es erreicht ist, was man mittelst eines besonderen in die Kartoffelmasse eingestoßenen

Visitireisens erkennt, schließt man den Dampfhahn, und beeilt sich, die Kartoffeln zu zerkleinern. — Die einfachste und dem Zwecke hinreichend entsprechende Zerkleinerungseinrichtung ist die sogenannte Kartoffelquetsche, bestehend aus einem Paar gußeiserner hohler an der Peripherie glatt abgedrehter Walzen, welche bei der Umdrehung sich gegen einander bewegen, und die dazwischen hindurchgehenden Kartoffeln zerquetschen. Der Brei, durch unterhalb der Walzen angebrachte Messer beständig abgestrichen, fällt in einen hölzernen Kasten, oder auch sogleich in den Vormaischbottich. Ist Maschinenkraft für die Brennerei disponibel, so wird dieselbe zweckmäßig auch für das Quetschen der Kartoffeln benutzt, indem man sie auf eine an der Triebwelle der Kartoffelmühle befestigte Riemenscheibe überträgt. Rasches Arbeiten ist hierbei schon darum wünschenswerth, weil sonst der zu lange im Dampffaß bleibende Theil der Kartoffeln die mürbe Beschaffenheit, welche er unmittelbar nach dem Dämpfen hatte, wieder verliert. — Zum Dämpfen der Kartoffeln wendet man seit einiger Zeit vielfach höheren Druck an, wodurch die dazu erforderliche Zeit sehr abgekürzt wird; ebenso werden zum Quetschen verschiedene Maschinen benutzt, auf deren Beschreibung hier nicht näher eingegangen werden kann.

Der Behälter, in welchem der zur Zuckerbildung dienende Einmaischungsproceß vorgenommen wird, heißt Vormaischbottich. Geschieht der mechanische Theil der beim Einmaischen nöthigen Arbeit durch eine besondere von Maschinenkraft bewegte Maischmaschine, so ist der Bottich rund und unter der Quetsche aufgestellt; bei der Verrichtung der Maischarbeit durch Menschenhände hat er meist eine ovale Form und steht gewöhnlich neben der Quetsche und hinreichend frei, so daß man bequem um ihn herumgehen kann. Bei der ganzen Leitung des Einmaischprocesses kommt es darauf an, die Malzdiastase vor jeder ihre Wirksamkeit zerstörenden Erhitzung zu bewahren, ihre mäßige Lösung aber bei der für die Diastasewirkung günstigsten Temperatur von 63 bis 65° C. mit der geklärten Kartoffelmasse möglichst innig und hinreichend lange in Berührung zu bringen. In der Ausführung dieser Aufgabe sind mancherlei Modificationen möglich, welche alle dem Zweck entsprechen können, und sich hauptsächlich dadurch von einander unterscheiden, daß man entweder nicht alles disponible Malz auf einmal in den Bottich bringt, sondern in mehrere Portionen vertheilt nach Maßgabe der fortgesetzten Einschüttung der zerquetschten Kartoffeln; oder wie es allgemeiner üblich geworden ist, es wird das zerkleinerte Malz einige Zeit, bevor die Kartoffeln gar gekocht sind, in dem Vormaischbottich mit einem Theil des zur Verwendung stehenden Wassers, etwa 17 Kilo auf 100 Kilo Kartoffeln, digerirt, damit, wenn der Einmaischungsproceß vor sich gehen soll, d. h. wenn man mit dem Quetschen der Kartoffeln beginnt, die Diastase gelöst sei. Daß dies bei grünem Malze minder rasch und vollkommen geschieht, so möchte es wohl der Mühe werth sein, das zerquetschte Malz durch eine entsprechende mechanische Vorrichtung mit dem Wasser in Berührung zu einem feinen Brei zu zerreiben. Wichtig ist es, dem Wasser, womit das Malz ausgezogen wird, — es

möge Extractionswasser heißen, — genau eine solche Temperatur zu geben, daß durch das allmälige Zuschütten der gequetschten Kartoffeln und deren Mengung mit dem wässerigen Malzgemische die ganze Maische auf den der Zuckerbildung günstigsten Wärmegrad, also auf 63 bis 65° C. gebracht werde. Da bei der Erzielung dieser Temperatur verschiedene Bedingungen concurriren, welche nicht immer und überall dieselben sind, so läßt sich von vornherein kein bestimmter Temperaturgrad für das Extractionswasser angeben: dasselbe wird um so kälter sein müssen, je heißer die Kartoffeln vermöge beschleunigten Quetschens in den Vormaischbottich kommen, je höher die Temperatur des Locals, je größer die verarbeiteten Mengen des Materials und je mehliger die Kartoffeln sind. Der letztere Umstand wird nämlich dadurch ein bedingendes Moment, daß die trockne Substanz der Kartoffeln eine geringere Wärmecapacität hat als das Wasser, daher 100 Kilo Kartoffeln eine um so größere Steigerung der Temperatur der Maische bewirken müssen, je wässeriger sie sind und umgekehrt. Der Unterschied kann so groß sein, daß bei wässerigen Kartoffeln das Extractionswasser nur 19° warm sein darf, während es bei mehligen Kartoffeln die Temperatur von 30° haben muß. Jede Portion gequetschter Kartoffeln, welche in den Vormaischbottich kommt, muß hier sogleich auf das innigste mit dem Malzgemische durchgemengt werden. Die Eintheilung der einzelnen Arbeiten betreffend, so ist noch daran zu erinnern, daß das grüne Malz nicht in Vorrath gequetscht sein darf, weil es im zerkleinerten Zustande leicht säuert; es darf also erst kurz vor der Anmengung mit dem Extractionswasser gequetscht werden. Nach Maßgabe der allmäligen Erhöhung der Temperatur in dem Vormaischbottich wird die Consistenz der Maische durch gesteigerte Einwirkung der Diastase auf die Stärke dünnflüssiger, wenn auch nach dem jedesmaligen Einschütten einer Portion Kartoffeln die mechanische Bearbeitung sehr erschwert erscheint. Während des ganzen Processes muß man die Temperatur der Maische wiederholt controliren, um sie eventuell durch heißes und kaltes Wasser so corrigiren zu können, daß doch zuletzt, wenn alle Kartoffeln darin sind, der richtige Wärmegrad erreicht sei. Bei irgend größerem Fabrikbetriebe wird die Maischarbeit durch eine Maschine verrichtet. Dieselbe besteht aus einer verticalen, in der Mitte des Vormaischbottichs aufgerichteten Welle, an welcher lange messerförmige Querarme befestigt sind, welche, indem die Welle um ihre Achse bewegt wird, die Maische durchschneiden und vermöge ihrer schrägen Stellung zugleich umwenden. Noch vollkommnere Arbeit liefert die Maschine, wenn sich um den die verticale Welle kreuzenden Querarm eine Hülse dreht, an welcher Messer befestigt sind, so daß diese die Maische zugleich in horizontaler und auf- und niedergehender Bewegung durchschneiden. Die Geschwindigkeit der Umdrehung der Maschine darf nicht über 16 Umgänge in der Minute gesteigert werden. Nach beendigter Mischung des Malzes mit den Kartoffeln deckt man den Bottich zu, um der Maische so lange die der Zuckerbildung günstige Temperatur zu erhalten, bis durch zugesetzte Jodlösung keine Stärkereaction mehr beobachtet wird. Dies muß, wenn alle Bedingungen

erfüllt waren, nach 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunden erreicht sein. Es ist zwar unvermeidlich, daß bei dieser andauernden hohen Temperatur ein Theil des Zuckers in Milchsäure verwandelt werde, aber der hieraus hervorgehende Verlust kommt nicht in Betracht gegen die Nachtheile, welche aus unvollendeter Zuckerbildung erwachsen, und da er sich ohne dies auf keine Weise ganz vermeiden läßt, so muß man ihn hinnehmen, und dabei nur darauf bedacht sein, daß er das unumgängliche Maß nicht überschreite. Daher wird nach vollendeter Zuckerbildung für möglichst beschleunigte Abkühlung der Maische gesorgt. Man bringt sie zu dem Zweck auf das Kühlschiff, ein flaches und in den seitlichen Dimensionen hinreichend weites Gefäß, daß die Maische eine nicht mehr wie höchstens 3 Zoll hohe Schicht darin bildet; es ist meist auf einem hohen luftigen Anbau neben der Brennerei aufgestellt. Um die abkühlende Wirkung der Luft noch mehr zu befördern, rührt man die Maische, während sie sich auf dem Kühlschiffe befindet, mit Krücken oder durch eine besondere Maschine, bis sie soweit abgekühlt ist, daß man nachher mit dem zum Verdünnen noch zur Disposition stehenden kälteren Wasser (60 Kilo pro 100 Kilo Kartoffeln, oder vielmehr nach Maßgabe der beim Abkühlen verdunsteten Wassermenge noch etwas mehr) die richtige Gährungstemperatur erreicht. Ist letztere zu 20° C. festgesetzt, und hat das Kühlwasser die Temperatur von 10°, so muß die Maische auf dem Gährschiff bis ungefähr 22° abgekühlt sein. — Die Gährungstemperatur oder vielmehr der Temperaturgrad, bei welchem der Gährungsproceß eingeleitet wird, richtet sich nach der Localität, nach der Jahreszeit, nach der Menge des Gährungsgemisches, überhaupt nach den äußern Bedingungen, welche auf den Grad der Steigerung der Wärme bei der Gährung von Einfluß sind.

Die Gährung wird ebenso wie bei der Bierwürze durch zugesetzte Hefe eingeleitet. Man bedient sich in Brennereien nicht reiner Hefe, sondern eines hefereichen, in voller Gährung begriffenen Gemisches, welches man sich selbst bereitet, indem man ein hinreichendes Quantum Maische besonders zu diesem Zwecke darstellt, und dasselbe so behandelt, daß es bei seiner Gährung die Bedingungen der Erzeugung einer reichlichen und kräftigen Hefe erfüllt. Die Grundsätze, nach welchen man verfährt, um reine Hefe darzustellen, sind zum Theil nur darauf berechnet, die physikalischen Bedingungen zu erfüllen, wodurch die bei einem Gährungsproceß erzeugte Hefe von den begleitenden Substanzen des Gährungsgemisches mechanisch getrennt werden kann. Dieses Motiv hat auf die Darstellung der gewöhnlichen zur Hervorrufung des Gährungsprocesses in Branntweinmaischen dienenden Hefegemische keine Anwendung, sondern es kommt hierbei nur darauf an, das Gemisch aus Materialien zusammenzusetzen, welche ihren Bestandtheilen nach zur reichlichen Erzeugung von Hefepilzen geeignet sind: außer der zunächst nöthigen gährungsfähigen Substanz, dem Zucker, müssen sie eiweiß- oder kleberartige Verbindungen in genügender Menge enthalten; die Erfahrung hat aber gelehrt, daß zu reichlicher Hefeerzeugung auch die Gegenwart freier organischer Säuren wesentlich mitwirkt. Weinsteinsäure oder andere eigentliche Pflanzensäuren würden viel zu kostbar sein, um für diesen Zweck in

Frage kommen zu können (wenn man nicht etwa in einzelnen Fällen in den reichlichen Besitz saurer Fruchtsäfte wildwachsender Pflanzen, z. B. von Sorbus aucuparia, Vaccinium Oxycoccos rc. gelangen kann); man ist daher meistens auf Milchsäure angewiesen, deren Erzeugung in der Hefemaische keine Schwierigkeit hat, da es nur nöthig ist, nach beendeter Zuckerbildung die Maische langsam abkühlen zu lassen. Zu Gunsten der Milchsäure giebt man das zu ihrer Entstehung nöthige Quantum Zucker und die diesem entsprechende Alkoholausbeute preis, weil die kräftigere Gährung, welche sie veranlaßt, das Deficit reichlich deckt. Nur muß man die Essigbildung verhüten, denn diese würde das gährende Hefegemisch zu einem die ganze Maische inficirenden Essigfermente machen, und den Alkoholertrag bedeutend verkürzen. Je nachdem man Malz- oder Getreideschrot oder ein Gemisch von Malzschrot und Kartoffeln zur Bereitung der Hefemaische benutzt, nennt man die damit dargestellte Kunsthefe Getreidehefe oder Kartoffelhefe. Erstere giebt die größere Garantie des Gelingens, da das Material leichter von gleichmäßig guter Beschaffenheit zu haben ist. Man nimmt dazu gewöhnlich Malzschrot oder Schrot von ungemalztem Roggen. Die hölzernen Gefäße, in welchen die Hefe bereitet wird, sind inwendig mit einem dauerhaften, die Poren des Holzes verschließenden, der auflösenden Wirkung der heißen Maische widerstehenden und von Zeit zu Zeit zu erneuernden Firniß angestrichen oder, wie dies jetzt meistens geschieht, mit Kupferblech ausgefüttert. Es sind immer gleichzeitig drei solcher Hefegefäße in Gebrauch, da die in dem ersten zubereitete Maische erst am dritten Tage zur Verwendung fertig ist. Die Darstellung der Getreidehefe geschieht auf folgende Weise: Ungefähr um die Zeit, wo die Kartoffeln gedämpft werden, maischt man das Schrotquantum, welches der in Gährung zu versetzenden Menge Maische entspricht (auf je 100 Kilo Kartoffeln $1\frac{1}{4}$ bis $1\frac{1}{2}$ Kilo trocknes Schrot oder 2 bis $2\frac{1}{2}$ Kilo gequetschtes grünes Malz), mit so viel Wasser ein, daß das Gewicht des Wassers zur trocknen Substanz in dieser Maische sich ungefähr wie $2\frac{1}{2}$ zu 1 verhält, und sorgt dafür, daß das Gemisch, ohne Beeinträchtigung der Malzdiastase durch Verbrühung, die Temperatur von 65° C. erreicht, also den zur Zuckerbildung günstigen Wärmegrad. Das Gefäß wird darauf zugedeckt, und etwa 36 Stunden ruhig hingestellt. Innerhalb dieser Zeit muß die Temperatur durch gleichmäßige langsame Erkaltung bis 25° erniedrigt sein, und man findet durch einen acidimetrischen Versuch, daß in Folge der inzwischen stattgefundenen Milchsäurebildung der ursprünglich in der Maische enthalten gewesene Säuregehalt sich auf das 7fache vermehrt hat. Als Hefe, durch welche nun die Maische in Gährung versetzt wird, benutzt man das erste Mal Preßhefe oder Bierhefe, bei allen späteren Processen einen deshalb besonders zurückgesetzten Theil der zuletzt bereiteten Kunsthefe. Vermöge der hohen Temperatur, bei welcher die Hefemaische angestellt wurde, beginnt alsbald ein lebhafter Gährungsproceß; wenn derselbe nach 12 bis 16 Stunden sein höchstes Stadium erreicht hat, muß die Branntweinmaische so weit sein, daß sie in Gährung versetzt werden soll, da die Hefemaische gerade in dem Momente ihres

eigenen lebhaftesten Gährungsstadiums am kräftigsten gährungserregend wirkt. — Die Kartoffelhefe unterscheidet sich von der reinen Getreidehefe nur dadurch, daß dazu etwas weniger Schrot, dafür aber neben 1 Kilo trocknem Malzstoff und dem $2\frac{1}{2}$fachen Gewichte Wasser auf 100 Kilo eingemaischter Kartoffeln etwa $2\frac{1}{2}$ Kilo von der eben in der Zuckerbildung begriffenen Kartoffelmaische verwandt werden.

Das Vormaischen der Branntweinmaische mit Hefe nennt man das Anstellen derselben. Es geschieht ganz einfach durch Entleerung des Hefegefäßes (nachdem aus letzterem der nöthige Antheil Mutterhefe für die fernere Hefeerzeugung abgenommen ist) in den Gährungsbottich, und innige Mengung des Inhalts mit der eben vom Kühlschiff gekommenen Maische. Diese beginnt nun alsbald zu gähren und bietet theils alle den Gährungsproceß begleitenden allgemeinen Erscheinungen dar, also Temperaturerhöhung (um 8 bis 12 Grade und mehr), Kohlensäureentwickelung und die dadurch bedingte aufsteigende Bewegung der gährenden Masse, und das neben verminderter Süßigkeit immer deutlichere Hervortreten eines weinigen Geschmacks; theils sind die Erscheinungen durch die besondere Eigenthümlichkeit des Gemisches und durch Nebenwirkungen mannigfaltig modificirt. Den Verlauf der Gährung in Bezug auf die Alkoholausbeute, welche erwartet werden darf, controlirt man gewöhnlich nur nach den durch Auge, Geruch und Geschmack wahrnehmbaren Erscheinungen; zu einer rationellen Ueberwachung des ganzen Brennereibetriebes genügen aber alle diese Wahrnehmungen nicht, so sehr sie auch dem Urtheile des vielerfahrenen Praktikers zu Hülfe kommen mögen. Der nach wissenschaftlichen Grundsätzen urtheilende Branntweinbrenner wird sein Augenmerk noch besonders auf den zunehmenden Säuregehalt der Maische und auf ihre Attenuationsverhältnisse zu richten suchen; beiderlei Prüfungen sind aber schon dadurch erschwert, daß die Maische eine große Menge unlöslicher Stoffe (Kartoffelschalen, Malzhülsen und unzerkleinert gebliebene Zellmassen der Materialien) enthält, und daher ein möglichst klares Filtrat hergestellt werden muß. Den Säuregehalt der Maische prüft man nach der gewöhnlichen acidimetrischen Methode, nämlich mit einer titrirten stark verdünnten Alkalilösung, und kann diesen Versuch noch dahin erweitern, daß man eine abgewogene Menge des klaren Filtrats der Maische in zwei Hälften theilt, von welchen zuerst die eine unmittelbar der Prüfung unterworfen wird, darauf die andere, nachdem sie bis zum Trocknen abgedampft und darauf wieder in Wasser gelöst war: beim Abdampfen verflüchtigt sich nämlich die etwa vorhandene Essigsäure, und ihre Menge ergiebt sich aus dem Unterschiede im Säuregehalte beider Proben. Was die Ermittelung der Attenuationsverhältnisse betrifft, so muß darüber auf die specielleren Werke (Balling's Gährungschemie 2c.) verwiesen werden. Das höchste Gährungsstadium, wenigstens soweit es aus den äußern Erscheinungen ersichtlich ist, pflegt 16 bis 20 Stunden nach dem Anstellen eingetreten zu sein. Wenn nach 30 Stunden die aufsteigende Bewegung in der Maische ganz aufgehört hat, rührt man die Maische noch einmal durch, um die mehr nach der Oberfläche hin geführte Hefe mit der übrigen Masse wieder zu ver-

mischen und dadurch womöglich einen neuen Gährungstrieb in die Maische zu bringen, zugleich aber auch der Disposition zur Essigbildung vorzubeugen, welche dadurch leicht eintreten kann, daß die an die Oberfläche geführten Hülsen ꝛc. zur Absorption von Sauerstoff besonders geneigt sind. — Was den Gährungsraum, die Aufstellung der Gährungsbottiche und überhaupt alles auf Localität und Geräthschaften Bezügliche betrifft, so gelten darüber ähnlich wie bei der Bierbrauerei als leitende Normen: eine mittlere gleichmäßige Temperatur und die größte Reinlichkeit, letztere besonders beobachtet durch peinlichste Sorgfalt beim Auswaschen der Bottiche, sowie durch Verhütung des Uebergährens und Verschüttung von Maische oder sofortige Entfernung des an der äußern Wand der Bottiche herab und auf den Fußboden Geflossenen. Wenn, wie es gewöhnlich geschieht, am vierten Tage nach der Einmaischung die Destillation stattfinden soll, so muß die Gährung bis dahin ganz oder wenigstens so vollendet sein, daß keine fernere Alkoholausbeute zu erwarten ist.

§. 57. Von den Mehlfrüchten, welche außer den Kartoffeln zur Spiritusfabrikation dienen können, empfiehlt sich am meisten der Roggen sowohl durch gewöhnlich relativ größere Wohlfeilheit, als durch die Leichtigkeit, womit er sich verarbeiten läßt; ganz besonders aber verdient er vor den übrigen Getreidearten den Vorzug, wenn Preßhefefabrikation ein Nebenerwerb der Branntweinbrennerei ist, weil er erfahrungsmäßig eine Maische giebt, in welcher sich viel und eine leicht abscheidbare Hefe bei der Gährung bildet. Die Art der Verarbeitung von Getreide zu Spiritus geschieht nach denselben Principien, wie diejenige der Kartoffeln, nur mit dem Unterschiede, daß eine Vorbereitung durch Kochen nicht nothwendig ist, vielmehr bloßes Schroten und der im Uebrigen den Bedingungen der Zuckerbildung möglichst entsprechende Einmaischungsproceß vollkommen genügt. Malz ist dabei ebenso wie bei der Kartoffelbrennerei unentbehrlich, und wird von demselben ein im Verhältniß weit größeres Quantum als zum Einmaischen von Kartoffeln angewandt. Gewöhnlich rechnet man auf 3 Gewichtstheile rohes Getreide 1 Theil trocknes Malz, oder auf 4 Theile von jenem 1 Theil trockne Substanz grünen Malzes. Das Verhältniß trockner Substanz zu Wasser in der Getreidemaische ist dasselbe wie in der Kartoffelmaische (1 : 4); wohl aber muß dünner gemaischt werden, wenn es sich um Hefefabrikation handelt. Von dem zur Herstellung jenes Verhältnisses erforderlichen Wasser rechnet man etwas mehr als die Hälfte zum Einmaischen, das übrige zum Zukühlen. Aus der Menge von Wasser, welche zum Einmaischen einer bestimmten Menge Schrot bestimmt ist, aus der Temperatur des letzteren und aus der ein für allemal feststehenden Einmaischungstemperatur von 65° C. berechnet sich leicht, welche höhere Temperatur das Maischwasser haben muß, um jenen Temperaturgrad in der Maische hervorzubringen; bei dieser Berechnung muß aber noch die Wärmecapacität des Schrotes und die auf die Temperatur noch sonst influirenden Umstände (Lufttemperatur des Maischraumes ꝛc.) mit in Betracht kommen. — Zuerst gießt man das Maischwasser in den Vormaischbottich, und schüttet dazu das Schrot mit der Vorsicht, daß die Malzdiastase nicht verbrüht werden kann, was

wenigstens partiell unfehlbar geschehen würde, wenn man das Schrot in kleineren getheilten Portionen mit dem heißen Wasser mengen wollte. Die Gefahr für das Malz wird dadurch vermieden, daß man zuerst das ungemalzte Getreide in dem heißen Wasser vertheilt, und dazu unter rascher und kräftiger Durcharbeitung des Gemenges das Malzschrot rasch hinzufügt. Sehr verbreitet ist das Einmaischen mit Dampf, was einfach dadurch bewerkstelligt wird, daß man das Schrotgemenge mit kaltem Wasser einteigt und aus einem bis nahe an den Boden des Vormaischbottichs gehenden Dampfrohre Wasserdämpfe einströmen läßt, bis die richtige Temperatur erreicht ist; man muß dann nur gleichfalls für kräftiges Umrühren sorgen, damit der heiße Dampf in dem Momente und an dem Orte des Eintretens in die Maische keine zu starke Erwärmung bewirken könne; zugleich ist die Vermehrung der Wassermasse durch die verdichteten Dämpfe in Anschlag zu bringen, beim Einteigen also eine entsprechend kleinere Menge Wasser anzuwenden. Für die zweckmäßigste Art des Einmaischens würde sich diejenige empfehlen, wo die Erwärmung des kalt eingeteigten Gemisches, ähnlich wie beim Läutern des Rübensaftes, vermittelst eines doppelten kupfernen Bodens, womit der Maischbottich versehen ist, geschieht, indem nämlich in den Zwischenräumen zwischen beiden Böden Wasserdämpfe eintreten, während die Maische durch Händearbeit mit Maischhölzern oder zweckmäßiger durch die Maischmaschine kräftig bearbeitet wird, bis sie die Temperatur von 65° erreicht hat. Soll das einzumaischende Getreide nicht geschroten, sondern durch Quetschen zerkleinert werden, so genügt für das Malz ein zweimaliges Aufschütten auf die Quetsche, damit es den gehörigen Grad der Zerkleinerung erfahre; das ungemalzte Getreide muß aber zuvor durch Wasser aufgequollen sein, und wird zu dem Ende ähnlich behandelt, wie wenn es gemalzt werden soll. Das beim Einquellen aufgenommene Wasserquantum wird von dem Gewichte des für trockene Materialien berechneten Maischwassers in Abzug gebracht. Nach vollendeter Zuckerbildung gelten für die weitere Behandlung der Getreidemaische mit geringen Modificationen dieselben Regeln wie für die Kartoffelmaische. Die zum Anstellen nöthige Hefemenge ist verhältnißmäßig größer: auf 100 Kilo Getreide darf man ungefähr 5 Kilo Malzschrot rechnen, um aus diesem die erforderliche Menge Hefemaische zu bereiten.

Die Fabrikation der Preßhefe verbindet sich unter gewissen günstigen Verhältnissen vortheilhaft mit der Getreidebrennerei. Es kommt hierbei darauf an, diejenigen Bedingungen zu erfüllen, wodurch sowohl viel Hefe erzeugt, als auch die mechanische Abscheidung derselben erleichtert wird. Da die Hefe, wie wir wissen, reich an stickstoffhaltiger Substanz ist, so müssen die Materialien, welche zu reichlicher Erzeugung derselben dienen sollen, durch größeren Gehalt an dergleichen Verbindungen ausgezeichnet sein. Schon darum eignen sich Kartoffeln weniger zur Hefefabrikation als Getreidearten; außerdem aber geben sie selbst bei vollkommenster Zerkleinerung und bei genauester Erfüllung aller auf die Zuckerbildung bezüglichen Bedingungen niemals eine Maische von demjenigen Flüssigkeitsgrade, welcher das Emporsteigen eines hefereichen

Schaumes bei der Gährung gestattet. In beiderlei Beziehungen hat Getreide den Vorzug und unter den Getreidearten hat die Erfahrung den Roggen als das ergiebigste Material kennen gelehrt. Der kleberartige Bestandtheil desselben im Gemisch mit Dextrin und bei Gegenwart freier Säure scheint die Erzeugung von Hefepilzen ganz besonders zu begünstigen. Beim Einmaischen und den weiteren Proceduren verfährt man im Allgemeinen nach denselben Grundsätzen, wie zum Zwecke der bloßen Alkoholerzeugung; das specielle Verfahren ist aber in mehreren Einzelheiten etwas modificirt: namentlich wendet man ein Verhältniß von Wasser zu trockner Substanz an, welches bei dem zur Gährung angestellten Gemische mindestens von 6 : 1, also erheblich größer ist, als wo man nur darauf bedacht sein muß, aus einem gegebenen Gährbottichraume möglichst viel Alkohol zu gewinnen; von jener Wassermenge dienen $^2/_3$ zum Einmaischen; statt des übrigen zum Zukühlen bestimmten Drittels wird häufig abgeklärte und gehörig abgekühlte Schlempe angewandt. Die zu verarbeitenden trocknen Materialien (1 Theil Gerstenmalz und 3 Theile Roggen) werden feiner wie gewöhnlich geschroten und bleiben in diesem zerkleinerten Zustande vor ihrer Verwendung einige Zeit der Luft ausgesetzt. Das Einmaischen geschieht bei einer Temperatur von nicht mehr wie 63° C., nach vollbrachter mechanischer Maischarbeit läßt man aber die Maische etwas länger stehen, damit im Anschluß an die Zuckerbildung eine schwache Säuerung eintrete. Durch Anstellen bei 25° erzielt man einen Gährproceß, welcher, weil er lebhafter und mit starkem Schäumen verbunden ist, einen entsprechend größern Gährbottichraum nothwendig macht. Ein sehr gebräuchlicher Zusatz von Schwefelsäure zur Maische scheint die von den Praktikern gerühmte günstige Wirkung dem Umstande zu danken, daß durch die Säure eine größere Menge von dem für die Ernährung der Hefepilze nöthigen Eiweiß gelöst wird. Wenn die Maische etwa 14 Stunden nach dem Anstellen in das der äußeren Erscheinung nach höchste Gährungsstadium getreten ist, wird der die Oberfläche bedeckende trübe blasige Hefeschaum abgeschöpft, und dies auch wohl nach einiger Zeit wiederholt. Die hefige Flüssigkeit, zu welcher der Schaum alsbald zusammensinkt, wird, nachdem sie durch ein Haarsieb von den beigemengten hülsigen Theilen getrennt ist, mit ihrem mehrfachen Volumen kalten Wassers vermischt, und bleibt in einem Sedimentirgefäße stehen, bis sich die Hefe abgesetzt hat; darauf rührt man den Bodensatz wieder mit kaltem Wasser an, läßt ihn von Neuem absetzen und füllt ihn dann in dicht gewebte doppelte leinene Beutel, welche, nachdem das Wasser möglichst abgelaufen ist, unter einer Hebel- oder Schraubenpresse einem allmälig gesteigerten Drucke ausgesetzt werden, bis die darin zurückgebliebene Hefemasse plastische Consistenz angenommen hat; sie wird nun aus den Beuteln herausgenommen und durch Kneten mit den Händen zu runden Ballen geformt, in welchen sie als Waare in den Handel kommt. Da das Wasser sich schwer aus der Hefe pressen läßt, so wird derselben vor dem Pressen Kartoffelstärke (bis zu 20 %) zugesetzt; natürlich verliert der Werth der Hefe entsprechend dabei. Die Ausbeute an reiner Preßhefe (mit 50 Proc. Feuchtigkeit) beträgt 5 bis 6, sogar bis 11 Proc. vom Gewichte des eingemaischten Schrotquantums.

§. 58. Die Destillation ist, wie schon die Namen „Branntwein“ und „Brennerei“ ausdrücken, ein wesentlicher Theil des ganzen Processes; sie ist das einzige Mittel, aus Wein, Bier, gegohrener Branntweinmaische und anderen durch alkoholische Gährung gewonnenen Flüssigkeiten den Alkohol frei von den nicht flüchtigen Bestandtheilen dieser Gemische und mit vermindertem Wassergehalte abzuscheiden. Worauf die Destillation im Allgemeinen beruht, ist im ersten Bande bei den physikalischen Eigenschaften des Wassers auseinandergesetzt. Um die dort entwickelten Grundsätze auf die Destillation der Branntweinmaische anzuwenden, muß zunächst die Zusammensetzung, welche letztere nach vollendeter Gährung darbietet, und außerdem das besondere Verhalten des Alkohols und seiner wässerigen Gemische bei der Destillation berücksichtigt werden. Die gegohrene Maische unterscheidet sich äußerlich von der ungegohrenen durch hellere Färbung, geringere Schleimigkeit und Consistenz, charakteristischen weinigen Geruch, und säuerlich-weinigen Geschmack. Ihre Bestandtheile sind außer Wasser und Alkohol: Pflanzenfaser (Hülsen und sonstige Zellpartien des Getreides und der Kartoffeln), Stärkereste, welche der Zuckerbildung beim Einmaischungsprocesse entgangen waren, und welche namentlich bei der Kartoffelmaische in Form unzertheilt gebliebener Kartoffelstücke leicht zu unterscheiden sind; ferner Dextrin und selbst nicht selten kleine Reste unzersetzt gebliebenen Zuckers; sodann Milchsäure und Essigsäure, von welchen die erstere stets in bemerklicher Menge vorhanden ist, während die Gegenwart der Essigsäure bei gut verlaufenem Gährungsproceß auf ein Minimum reducirt bleiben muß; außer diesen beiden Säuren lassen sich kleine Mengen von Propionsäure und Baldriansäure und die ursprünglich in den Materialien enthalten gewesenen organischen Säuren, von unorganischen Säuren hauptsächlich Phosphorsäure voraussetzen; auch die vorhandene Kohlensäure verdient hier mit erwähnt zu werden, sofern sie bei der Destillation entweicht und dadurch zu besonderen, wenn auch untergeordneten Erscheinungen Veranlassung giebt; von Interesse sind unter den stickstofffreien Bestandtheilen der Maische ferner diejenigen, welche außer Wasser, Alkohol und Essigsäure in das Destillat mit übergehen und den fuseligen Gemengtheil desselben (beim Kartoffelbranntwein hauptsächlich Amylalkohol) ausmachen; an stickstoffhaltigen Bestandtheilen enthält die Maische unverändert gebliebene eiweiß- und kleberartige Stoffe und Hefe, außerdem aber auch Ammoniumsalze, Asparagin und andere Stoffe, welche in geringerer Menge ursprünglich in den Materialien vorhanden waren; endlich möchten noch die bekannten unorganischen Salze der Mehlfrüchte und des Wassers zu nennen sein. Von allen diesen Stoffen kommen für den Destillationsproceß hauptsächlich Wasser und Alkohol, daneben auch die den dicklichen Zustand der Maische bedingenden Substanzen in Betracht, letztere sofern sie das Kochen erschweren und die Nothwendigkeit der Destillation durch Dampf motiviren, seitdem das Dickmaischen üblich geworden ist. — Der Alkoholgehalt der abgegohrenen Maische würde sich im voraus mit einiger Sicherheit berechnen lassen, wenn man voraussetzen dürfte, daß alle Stärke beim Einmaischungsproceß in Zucker und aller

so gebildete Zucker durch die Gährung in Kohlensäure und Alkohol verwandelt wurde. Obschon diese Voraussetzung in der Wirklichkeit niemals zutreffen kann, so dürfen wir doch die darauf begründete Rechnung benutzen, um bei gegebener Qualitat der Materialien die Leistungen eines Brennereibetriebes, d. i. die wirkliche Alkoholausbeute, welche er liefert, nach dem Maßstabe des berechneten idealen Maximums richtig zu beurtheilen, um schon vorher die einzelnen Operationen während ihres Verlaufes zu controliren. Da 1 Molekül Stärke bei deren Umwandlung in Traubenzucker die Elemente von 1 Molekül Wasser aufnimmt, oder da aus 162 Gewichtstheilen Stärke 180 Gewichtstheile Zucker werden, letztere aber 92 Gewichtstheile Alkohol geben, so entsprechen 100 Theilen Stärke 56,79 Alkohol. Beträgt nun der Stärkegehalt einer Kartoffelsorte 20 Procent, so berechnen sich als Alkoholausbeute von 100 Kilo solcher Kartoffeln 11,358 Kilo, oder bei Kartoffeln von 18 Procent Stärkegehalt 10,222 Kilo Alkohol. Zu 100 Kilo Kartoffeln kommen beim Einmaischen und durch die Hefenmaische noch 5 Kilo trockner Substanz an Malz, worin an alkoholbildender Substanz (als Stärke veranschlagt) mindestens die Hälfte gerechnet werden darf, also 2,5 Kilo, entsprechend 1,419 Kilo Alkohol; die gegohrene Maische von 100 Kilo Kartoffeln und dem zugehörigen Malze müßte also 12,777 resp. 11,642 Kilo Alkohol enthalten. Es wurde für die Maische von 100 Kilo Kartoffeln ein Raum von 190 Liter angenommen, wonach diese Maische, wenn sie nur das Gewicht ihres gleichen Volums Wasser hätte, 190 Kilo wiegen müßte, welche Zahl, obgleich das spec. Gewicht der Maische größer als dasjenige des Wassers ist, schon darum nicht für zu hoch gelten darf, weil bei der Annahme von 190 Liter Maischraum auf 100 Kilo Kartoffeln der Steigraum im Gährungsbottich mitgerechnet ist; 100 Gewichtstheile Maische würden demnach 6,725 resp. 6,127 Gewichtstheile Alkohol enthalten. Auf Volumprocente berechnet sich der Alkoholgehalt derselben Maische, indem man davon ausgeht, daß ein Liter absoluter Alkohol bei 15,5° C. 0,7938 Kilo wiegt, zu 16,1 resp. 14,67 Liter absoluten Alkohols in 190 Liter Maische, oder 8,47 resp. 7,72 in 100 Liter Maische. Die wirkliche Alkoholausbeute bleibt hinter diesen Zahlen um so mehr zurück, je unvollkommener der ganze Brennereibetrieb ist. Nach den aus den bestgeleiteten Brennereien entnommenen Erfahrungen darf man das unvermeidliche Deficit zu ungefähr $^1/_5$ der durch obige Rechnung gefundenen Alkoholmenge annehmen und es daher für eine gute Alkoholausbeute halten, wenn 100 Kilo Kartoffeln (mit 20 Proc. Stärkegehalt) nebst dem zugehörigen Malze 12,88 oder nach Abzug des Malzes 11,42 Liter absoluten Alkohol geben. Man pflegt nun durch Zugrundelegung des Litermaßes als Einheit Alkoholmengen auszudrücken, indem man die Zahl, welche die Volumprocentigkeit des betreffenden Alkoholgemisches angiebt, mit der Zahl der Liter multiplicirt; 11,42 Liter 100procentigen oder absoluten Alkohols bezeichnet man also kurz als 1142 Procente (Literprocente) Spiritus. Dieselbe Alkoholmenge ist begreiflicher Weise in der doppelten Literzahl 50procentigen Weingeistes enthalten. Wenn es also heißt: eine Brennerei liefert aus

100 Kilo Kartoffeln excl. Malz 1142 Literprocente Spiritus, so ist damit die Leistung des Betriebes ohne Rücksicht auf die Qualität der Kartoffeln bezeichnet.

Bei der Annahme, daß 100 Kilo Kartoffeln incl. Malz in runder Summe 1000 Procent Spiritus geben, die abgegohrene Maische aber mindestens diese Alkoholmenge enthält, berechnet sich der Alkoholgehalt dieser Maische vor der Destillation zu 5,26 Volumprocenten; die Maische würde also ihrem Alkoholgehalte nach einem schwachen Weine gleichen, und hiernach auch ihr Verhalten bei der Destillation, sofern es sich dabei nur um den Alkoholgehalt handelt, zu bemessen sein. — Denken wir uns ein reines Gemisch von Wasser und Alkohol, welches in 100 Raumtheilen 5,26 Raumtheile Alkohol enthält, so wird durch einen einmaligen Destillationsproceß mittelst eines einfachen, nur aus Retorte und Vorlage bestehenden Destillirapparates kein stärkerer Spiritus gewonnen werden können, da beim Kochen des Gemisches mit den Alkoholdämpfen sich eine große Menge Wasser verflüchtigt. Aus nachstehender von Gröning entworfenen und von Otto verbesserten Tabelle ist der Siedepunkt verschiedener Gemische von Alkohol und Wasser, und der Alkoholgehalt der aus diesen Gemischen, nach Maßgabe ihres eigenen Alkoholgehaltes, beim Kochen derselben entweichenden Dämpfe ersichtlich. Der Alkoholgehalt ist in Volumprocenten und für die Normal-Temperatur von $12\frac{1}{2}^{0}$ R. (= $15,625^{0}$ C.) ausgedrückt.

Alkoholgehalt der siedenden Flüssigkeit	Siedepunkt derselben		Alkoholgehalt der entweichenden Dämpfe
	⁰ R.	⁰ C.	
90	63	78,8	92
80	63,5	79,4	90,5
70	64	80	89
60	65	81,3	87
50	66	82,5	85
40	67	83,8	82
30	68	85	78
20	70	87,5	71
18	71	88,8	68
15	72	90	66
12	73	91,3	61
10	74	92,5	55
7	75	93,8	50
5	76	95	42
3	77	96,3	36
2	78	97,5	28
1	79	98,8	13
0	80	100	0

Der Kochpunkt eines wässerigen weingeistigen Gemisches von 7 Volumprocenten, welche wir beispielsweise für die abgegohrene Maische annehmen, liegt nach vorstehender Tabelle bei $93,8^{0}$ C. und der Alkoholgehalt der Dämpfe, welche aus einem solchen kochenden Gemische ent-

weichen, beträgt 50 Volumprocente. Da sich aber selbstverständlich in jedem Momente des fortgesetzten Kochens der Alkoholgehalt des Gemisches vermindert, so wird der Siedepunkt des letzteren stetig höher und der Alkoholgehalt der entweichenden Dämpfe kleiner werden, bis zuletzt aller Alkohol in Dampfform ausgetrieben ist. Gesetzt, es müßte, um dies Ziel vollständig zu erreichen, so viel abdestillirt werden, daß das Destillat dem Volum nach die Hälfte von dem ursprünglichen Gemische beträgt, so wird der Alkoholgehalt dieses Destillates doppelt so groß sein, also 14 Proc. betragen. Ein solches Destillat ist aber noch zu schwach, um als Branntwein zu gelten; die Destillation muß daher so oft wiederholt werden, bis der Alkoholgehalt des Destillates die erwünschte Stärke erreicht hat. Wie viel je nach dem Alkoholgehalte der Maische abzudestilliren ist, um diese zu erschöpfen, hat man durch besondere Versuche festzustellen gesucht. Hiernach würde viel weniger als die Hälfte abzudestilliren sein; bei diesen Versuchen wurden aber Destillirapparate benutzt, welche, so einfach sie auch erscheinen, doch eine theilweise Rectification der Dämpfe vor ihrer Verdichtung bedingen, und außerdem beziehen sie sich auch nur auf eine annähernde Erschöpfung der Maische. Je alkoholhaltiger die Maische ist, ein um so größerer Theil derselben muß in Dampf verwandelt werden, damit sie erschöpft werde. Gall giebt darüber folgende Zahlenverhältnisse:

Aus 100 Pfd. einer 3(gewichts=)procentigen Maische sind 20 Pfd. abzudestilliren (auf 1 Pfd. Alkohol $5\frac{2}{3}$ Pfd. Wasser).

Aus 100 Pfd. einer 4(gewichts=)procentigen Maische sind 25 Pfd. abzudestilliren (auf 1 Pfd. Alkohol $5\frac{1}{4}$ Pfd. Wasser).

Aus 100 Pfd. einer 5(gewichts=)procentigen Maische sind 29 Pfd. abzudestilliren (auf 1 Pfd. Alkohol $4\frac{4}{5}$ Pfd. Wasser).

Aus 100 Pfd. einer 6(gewichts=)procentigen Maische sind 33 Pfd. abzudestilliren (auf 1 Pfd. Alkohol $4\frac{1}{2}$ Pfd. Wasser).

§. 59. Der ursprünglich gebräuchliche einfachste Destillirapparat besteht aus einem Gefäße zum Kochen der Maische, der Blase, und einem anderen zur Verdichtung der Dämpfe, dem Kühler oder Condensator. Daß selbst bei diesem einfachen Apparate eine partielle Rectification stattfinden müsse, ist leicht begreiflich, da die Dämpfe, ehe sie aus der kochenden Flüssigkeit in den Condensator gelangen, den obern Raum der Blase und den auf diese aufgesetzten Helm passiren, welche Theile vermöge der Abkühlung ihrer Wandungen durch die umgebende Luft die Temperatur der Dämpfe erniedrigen, und dadurch auf dieselben so wirken, daß eine wässerige Flüssigkeit sich daraus verdichtet, und in die Blase zurückfließt, während die entsprechend alkoholreicher gewordenen Dämpfe in den Condensator gelangen. Die Wirkung dieser Condensation ist aber immer noch lange nicht groß genug, um ein Gesammtdestillat zu gewinnen, welches auch nur die Stärke des gewöhnlichen Branntweins hätte. Dasselbe heißt Lutter und muß mindestens einer zweiten Destillation unterworfen werden, um Branntwein von derjenigen Stärke zu liefern, wie er bei diesem Verfahren früher erzielt wurde, nämlich von 52 bis 53 Volumprocenten; hierzu war auch noch eine fractionirte Auf

sammlung des zweiten Destillats erforderlich, d. h. der zuletzt übergehende Theil desselben wurde besonders aufgefangen, um zu einer spätern Destillation wieder mit verwendet zu werden. — Die Blase ist ein kupfernes unten cylinderförmiges Gefäß, der obere Theil konisch verjüngt, so daß der Durchmesser des obern Randes, auf welchen der Helm aufgesetzt wird, nur $^1/_3$ von demjenigen des cylindrischen Theils der Blase beträgt. Die Höhe des cylindrischen Theils der Blase verhält sich, wenn die Destillation durch directes Feuer bewerkstelligt werden soll, zum Querdurchmesser etwa wie 1 zu 3. Ein am untern Theile der Blase unmittelbar über dem Boden befindliches 2 bis 3 Zoll weites und mit einem Hahne versehenes Rohr dient zum Ablassen der nach dem Abdestilliren des Alkohols in der Blase zurückgebliebenen Schlempe. Die Capacität der Blase betrug in den durch die Güte ihres Branntweins früher berühmten Brennereien zu Nordhausen 500 bis 1000 preuß. Quart (1 Quart = 1,145 Liter); bei ununterbrochenem Betriebe konnte eine Blase täglich 5mal, also im Ganzen 2500 bis 5000 Quart Maische, abdestillirt und nachher noch der Lutter verarbeitet werden. — Nach den von der Dampfkesselfeuerung entnommenen Erfahrungen genügt 1 Quadratfuß dem Feuer ausgesetzte Fläche, um dem Wasser in dem Kessel so viel Wärme mitzutheilen, daß innerhalb 1 Stunde 35 Pfund Wasser von 0° bis 100° oder etwas über 41 Pfd. von 15° bis 100° erhitzt oder etwas über 6$^1/_3$ Pfd. Wasser verdampft (destillirt) werden. Denken wir uns daher statt des Wassers Maische, und sehen wir von dem Unterschiede in der specifischen Wärme derselben gegen diejenige des Wassers und von der latenten Wärme der Alkoholdämpfe gegen diejenige der Wasserdämpfe ab, so würden, um von 41 Pfd. den dritten Theil, d. i. je 13,7 Pfd. auf 1 Quadratfuß Siedefläche abzudestilliren, etwas über 2 Stunden, im Ganzen also, um 41 Pfd. Maische von 15° bis 100° zu erhitzen und den Alkohol daraus abzudestilliren, 3 Stunden erforderlich sein. Umgekehrt berechnet sich hiernach die Größe der Siedefläche, welche für ein gegebenes Quantum Maische die Blase haben muß, wenn eine Destillation in 3 Stunden beendigt sein soll. — Die zur Destillation nöthige Menge von Wärme, ausgedrückt in Wärmeeinheiten (vgl. Bd. I pag. 29), ergiebt sich aus der Temperatur, der specifischen Wärme, dem Alkoholgehalte und Siedepunkte der Maische, ferner aus der latenten Wärme des Wasserdampfes und des Alkoholdampfes und aus der Menge von Flüssigkeit, welche abdestillirt werden soll. Beträgt die Temperatur der Maische 15° und liegt ihr Siedepunkt im Beginne der Destillation bei 95°, so ist sie, ehe sie ins Kochen kommt, um 80° C. zu erwärmen. Wäre ihre specifische Wärme = 0,9, so würde, um 100 Kilo Maische bis zum Sieden zu erhitzen, dieselbe Wärme verbraucht, wie um 100 Kilo Wasser von 0° bis 72° zu erwärmen. Die latente Wärme des Wasserdampfes kann in runder Summe zu 550 angenommen werden, d. h. um 1 Kilo Wasser von 100° in Wasserdampf von 100° zu verwandeln, ist eben so viel Wärme erforderlich, als um 5,5 Kilo Wasser von 0° bis 100° zu erhitzen. Die latente Wärme des Alkoholdampfes ist = 209; die specifische Wärme des Alkohols ist = 0,615 und sein Siedepunkt

liegt bei 78,75° C. Da bei jeder Erhitzung eines Gegenstandes unvermeidlich ein Wärmeverlust durch Mittheilung an die Umgebung stattfindet, so wird der aus obigen Zahlen für die Destillation der Maische berechnete geringere Wärmebedarf hinter dem wirklichen mehr oder weniger zurückbleiben, und man wird letzteren daher mindestens ebenso hoch setzen dürfen, als wenn die Maische reines Wasser wäre. Um 100 Kilo Wasser von 15° bis 100° zu erwärmen, und 30 Kilo davon abzudestilliren, ist eine Wärmemenge erforderlich, welche sich gleich derjenigen berechnet, durch welche 250 Kilo Wasser von 0° bis 100° erhitzt werden. Führt man obige auf die Destillation der Maische bezügliche Rechnung aus, so erhält man anstatt 250 nur etwa 220, eine Differenz, welche nicht groß genug ist, um jenen unvermeidlichen Wärmeverlust zu erreichen. Mehr noch kommt der Unterschied der Wärmeverhältnisse des Alkohols gegen diejenigen des Wassers bei den Berechnungen in Betracht, welche sich auf die Condensation der weingeistigen Dämpfe beziehen. — Der auf die Blase aufgesetzte Theil des Destillirapparates, welcher zunächst nur dazu dienen soll, die dampfdichte Verbindung der Blase mit dem Condensator herzustellen und die Dämpfe nach dem letzteren zu leiten, heißt der Helm. Je größer er ist, je mehr Oberfläche er also der abkühlend wirkenden umgebenden Luft darbietet, um so mehr wirkt er in dem oben erwähnten Sinne als Rectificator, seine Dimension und Form ist daher keineswegs gleichgültig. Seine größere Geräumigkeit hat zugleich die Bedeutung, das Uebersteigen der Maische zu verhüten. — Der Condensator ist von sehr verschiedener Gestalt und Construction. Er soll den an seinem obern Theile eintretenden und von da absteigenden Dämpfen Gelegenheit geben, sich, soweit dies durch Abkühlung bis etwa 15° zu erreichen ist, auf dem kürzesten Wege und in der kürzesten Zeit tropfbarflüssig zu verdichten, ohne durch zu starke Verengerung des von den Dämpfen und den sie begleitenden Gasen (atmosphärische Luft und Kohlensäure) zu passirenden Weges der Bewegung dieser Gase und Dämpfe ein zu großes Hinderniß darzubieten. Außerdem ist es wünschenswerth, daß die von den Dämpfen zu passirenden Oberflächen der mit ihnen von Zeit zu Zeit vorzunehmenden Reinigungsoperation zugänglich seien. Die früher allgemein und noch jetzt vielfach übliche Form des Condensators ist ein kupfernes spiralförmig gewundenes Rohr (die Schlange) innerhalb eines hölzernen Fasses, welches, während der Apparat in Thätigkeit ist, mit kaltem Wasser gespeist wird; indem das Wasser in ein bis zum Boden des Fasses hinabgehendes Rohr einfließt, während das wärmere an dem obersten Theile des Fasses beständig abläuft, erfahren die Dämpfe innerhalb des Schlangenrohres eine um so stärkere Abkühlung, je weiter sie abwärts steigen und der Apparat erfüllt seinen Zweck mit dem mindesten Aufwande an Kühlwasser, wenn kurz vor der unteren Mündung des Rohres der beabsichtigte Grad der Abkühlung erreicht, das oben abfließende Wasser aber stark (etwa bis 50°) erwärmt ist. Die Aufstellung des Kühlfasses im Freien gewährt Raumersparniß und unterstützt während des Winters die Abkühlung. Der Verbrauch an Kühlwasser berechnet sich aus der Menge der zu conden=

sirenden Dämpfe, ihrer latenten Wärme, aus der Zahl der Grade, um welche sie abgekühlt werden sollen, aus der specifischen Wärme des Destillates, aus der Temperatur des Kühlwassers und aus jener, mit welcher es abfließt. Ist die Einrichtung einigermaßen genügend, so darf der Aufwand an Kühlwasser nicht mehr als das 15fache von dem Gewichte des Destillates betragen. Die Größe der abkühlenden Kupferfläche betreffend, kann man annehmen, daß je 1 Quadratfuß derselben für 3,5 bis 4 Pfd. Destillat pro Stunde genüge.

Statt bloßen Wassers, welches zur Condensation der Dämpfe dient, kann man dieselbe auch theilweise durch kalte Maische bewirken, und von der letzteren immer gerade so viel anwenden, wie dem Inhalte einer Blase entspricht. Es würde also zwischen Blase und Condensator noch ein Zwischengefäß eingeschaltet werden, welches mit Maische gefüllt ist, und worin sich außerdem ein Schlangenrohr oder eine anderweitige Condensationsvorrichtung befindet, so daß die aus der Blase entweichenden Dämpfe erst diesen Raum passiren, ehe sie in den eigentlichen Condensator eintreten. Mittelst dieses Zwischengefäßes, welches man **Vorwärmer** nennt, erreicht man es, daß die zweite und jede folgende Portion Maische, ehe sie in die Blase kommt, schon nahe bis zu ihrem Siedepunkte, etwa auf 85°, erwärmt ist; sie braucht nun nur noch um höchstens 15 Grade erwärmt zu werden, um ins Kochen zu kommen; es ist dies ein Gewinn von 30 Procent des ohne Vorwärmer beschafften Aufwandes an Zeit und Wärme, während die Ersparniß an Kühlwasser 12 bis 15 Procent beträgt.

Ein fernerer sehr erheblicher Gewinn beim Destillationsprocesse läßt sich dadurch erzielen, daß man die latente Wärme der aus der Blase entweichenden Dämpfe zur sofortigen zweiten Destillation des ersten Destillates (des Lutters) benutzt, indem man dieselben durch ein Gefäß hindurchgehen läßt, worin sie sich zuerst condensiren, und darauf diese condensirte weinige Flüssigkeit im Kochen erhalten, so daß alkoholreichere Dämpfe daraus entweichen und ein alkoholärmeres Gemisch zurückbleibt, welches nach beendigter Destillation der nächsten Füllung der Blase zugefügt wird. Dieselbe Procedur kann sich in einem dritten Gefäße oder auch noch öfter wiederholen, bis die in den Condensator gelangenden Dämpfe ein Destillat von dem erwünschten größeren Weingeistgehalte geben. Ist von diesen Gefäßen das folgende höher als das vorhergehende gestellt, so läßt sich nach jedesmal beendigter Destillation und Entleerung des Blaseninhaltes der Inhalt des nächstfolgenden in das vorhergehende und derjenige des ersten in die Blase bequem entleeren. Das zweite Gefäß kann zugleich als Behälter für einen Vorwärmer dienen, und das erste die in dem Vorwärmer erwärmte Maische aufnehmen: man hat auf diese Weise die Hauptheile derjenigen zusammengesetzten Destillirapparate, welche sich durch ihre überwiegend besseren Leistungen im Vergleiche zu der älteren einfachsten Art der Destillation allgemeine Anerkennung und Verbreitung erworben haben. So mannigfaltig diese vollkommenen Destillirapparate, zum Theil mit einem großen Aufwande von Scharfsinn und technischer Umsicht, construirt sind, so

lassen sie sich doch alle auf das oben dargelegte Princip zurückführen. Eine ausführliche Beschreibung und Kritik derselben liegt außerhalb der Grenzen dieses Buches, und es muß deshalb auf die diesen Gegenstand mit besonderer Ausführlichkeit und Gründlichkeit behandelnden Werke hingewiesen werden, wie Otto „Lehrbuch der landwirthschaftlichen Gewerbe", Muspratt „technische Chemie", Bd. I., Fuchs „die Branntweinbrennerei" ꝛc. — Bei allen Brennapparaten, welche sogleich einen stärkeren Spiritus liefern sollen, sind außer den oben angedeuteten, auf möglichste Ausbeutung von Wärme und entsprechende Zeitersparniß berechneten Theilen noch besondere Rectificationsapparate angebracht: die weingeistigen Dämpfe erfahren darin, ehe sie in den Condensator gelangen, aufwärts steigend eine allmälig vermehrte Abkühlung; der hierdurch verdichtete wässrige Theil (Phlegma) fließt beständig in den Lutterkasten, d. i. in den Theil zurück, welcher beim Pistorius'schen Apparate den Vorwärmer einhüllt.

So lange man noch an dem Verhältniß von 9 Theilen Wasser zu 1 Theil trockner Substanz in der Maische festhielt, war diese nach beendigter Gährung von einer solchen Consistenz, daß sie der directen Erhitzung der Blase über Feuer keine wesentliche Schwierigkeit darbot. Es mußte zwar ein Rührwerk in Thätigkeit sein, um das Ansetzen der festen Theile am Boden der Blase zu verhüten, und ebenso bedurfte es einer beständigen, namentlich bei der jedesmaligen Entleerung der Blase schwierigen Mäßigung des Feuers, diese Schwierigkeiten waren aber nicht so groß, daß sie zu einem Aufgeben dieser Art der Erhitzung nöthigten. Mit der Einführung der Maischbottich-Steuer wurden aber die Brennereibesitzer dazu gedrängt, consistentere Maischen zu verarbeiten, deren Destillation über freiem Feuer, wenn man sie nicht zuvor mit Wasser verdünnen und dadurch zugleich viele andere nahe liegende Vortheile aufgeben wollte, zuletzt unmöglich wurde. Das bloße verstärkte Rühren der Maische und die Mäßigung des Feuers genügten nicht mehr, dem Anrösten und der dadurch bedingten Verunreinigung des Branntweins mit brenzlichen Produkten vorzubeugen. Es blieb nichts weiter übrig, als zu der Destillation mit Wasserdampf überzugehen. Die Art der Benutzung des Dampfes zu diesem Zwecke kann eine zweifache sein. Die Blase ist entweder mit einem doppelten Boden versehen, und in den Zwischenraum (oder in ein am Boden der Blase befindliches Röhrensystem) läßt man ähnlich wie es bei den Läuterkesseln in den Zuckerfabriken geschieht, Dämpfe von etwas höherer Spannung eintreten, deren Hitze gerade genügt, die Maische in lebhaftem Kochen zu erhalten; oder man leitet die Wasserdämpfe direct in die Maische, indem das Dampfleitungsrohr bis nahe zum Boden der Blase hinabreicht. Letzteres Princip hat sich als das zweckentsprechendere bewährt, obschon die Maische dadurch um ebensoviel verdünnt wird, wie dem Dampfverbrauche entspricht, und außer der Verzögerung der Destillation und einem vermehrten Aufwande an Wärme eine Verdünnung der Schlempe daraus hervorgeht. Zu den Vortheilen der Dampfdestillation, durch welche dieselbe zuerst vernothwendigt ist, kommen noch verschiedene andere nicht minder wichtige hinzu:

dahin gehört namentlich, daß die Erhitzung des Dampfkessels mit der vollständigsten Benutzung des Brennmaterials geschieht, und die Wahl des Brennmaterials keiner Beschränkung unterliegt; daß ferner verschiedene Erhitzungsoperationen, also namentlich bei der Kartoffelbrennerei die Destillation zugleich mit dem Dämpfen der Kartoffeln, durch einen und denselben Dampfkessel, mithin von einem Feuerherde aus bewerkstelligt werden können; daß die Blasenwandungen minder stark zu sein brauchen, ja selbst aus Holz oder Stein sein können; daß die Aufstellung des Brennapparates in jedem beliebigen Raume der Brennerei ohne Rücksicht auf Feuergefährlichkeit 2c. geschehen kann, und daß die Besorgung des Destillationsprocesses leichter und reinlicher stattfindet.

§. 60. Der Destillationsrückstand, also das nach vollendeter Destillation in der Blase zurückbleibende Gemisch heißt Schlempe. Die Auswerthung derselben als Futter und die Düngererzeugung mittelst dieses Futters sind die hauptsächlichsten Motive, wodurch die Branntweinbrennerei ein so besonders wichtiges landwirthschaftliches Gewerbe geworden ist. Genauere auf ihren Futterwerth bezügliche Untersuchungen stellte zuerst Ritthausen (Journal für prakt. Chemie, LXVI, pag. 289) an, während man sich früher hauptsächlich mit praktischen Ermittelungen durch Fütterungsversuche begnügte. Die auf letztere sich gründenden Annahmen über den Futterwerth der Schlempe differiren unter einander so sehr, daß schon darum eine Zurückführung dieser Fragen auf strengere chemische Grundsätze nothwendig erscheint. Man drückte den Futterwerth durch Vergleichung mit demjenigen des Materials aus, durch dessen Verarbeitung zu Branntwein die Schlempe gewonnen war, und sagte daher z. B.: die Schlempe aus 100 Pfd. zu Branntwein verarbeiteten Kartoffeln hat den Futterwerth von 60 Pfd. Kartoffeln. Andere Landwirthe setzten ihn niedriger, noch andere höher; im Allgemeinen galt er für bedeutender, als man nach Maßgabe des großen Verlustes, welchen die feste (alkoholerzeugende) Substanz der verarbeiteten Mehlfrüchte erleidet, erwarten sollte. Am höchsten verwerthet sich die Schlempe durch Verfütterung an Kühe, bei welchen es auf Milchproduktion abgesehen ist; sie eignet sich aber auch zur Ernährung von Schafen und zur Mastung. Dabei zeigt sich, daß die Säuren (Milchsäure und Essigsäure) vollständig assimilirt werden, also, was ihren Ernährungseffekt betrifft, eben so hoch veranschlagt werden können, wie ihr gleiches Gewicht Stärke oder Zucker. Folgendes sind die hauptsächlichsten Resultate der Ritthausen'schen Versuche:

1) Die Quantität der Schlempe ist vermöge der Dampfdestillation (durch das hinzukommende Wasser) immer größer als diejenige der Maische, übertrifft also noch bemerklich den Verlust, welchen letztere durch die Gährung und durch das Abdestilliren des Alkohols erleidet. Die Gewichtszunahme der Maische, welche sich aus der Differenz zwischen dem Gewichte der unvergohrenen Maische und dem der Schlempe berechnet, beträgt, wenn die Maische beim Einfüllen in die Blase 18 bis 20° C. warm ist:

bei dem Verhältniß der festen Bestandtheile zum Wasser	Saccharometerprocente	Gewichtszunahme
a) 1 : 7,3	10,0 Proc.	17,6 Proc.
b) 1 : 6,0	11,5 „	16,5 „
c) 1 : 4,8	13,0 „	15,2 „
d) 1 : 4	15,0 „	15,5 „
e) 1 : 3	18,0 „	11,5 „

und man erhält sonach Maische und Schlempe von 100 Pfd. Kartoffeln (mit 25 Proc. trockner Substanz) oder 5 Pfd. Malz (mit 90 Proc. trockner Substanz):

	Maische	Schlempe
a)	245 Pfd.	288 Pfd.
b)	206 „	260 „
c)	171 „	197 „
d)	147 „	167 „
e)	118 „	131 „

Die Wassermenge, welche die gegohrene Maische bei der Destillation aufnimmt, wurde 24,3 bis 25 Proc. gefunden.

2) Der Gehalt der Schlempe an trockner Substanz. Von 100 Pfd. trockner Substanz des Materials (Kartoffeln oder Malz) bleiben bei einem Verhältniß des Malzes zu den Kartoffeln von 1 : 16,66 (auf 100 Pfd. Kartoffeln 6 Pfd. Darrmalz oder 15,5 Pfd. grünes Malz) im Mittel 44 Pfd. zurück, es werden also 56 Proc. der trocknen Substanz in Alkohol und Kohlensäure zersetzt, d. i. $^{4}/_{5}$ der in den Materialien enthaltenen Stärke, unter günstigen Verhältnissen bis zu 60 Proc. oder $^{6}/_{7}$ der Stärke. Bei den Versuchen, wo die Maischen ziemlich genau dieselbe Concentration besaßen, wurden für die Schlempen folgende Verhältnisse gefunden:

	Menge des Maischmaterials		Concentration der Maische
Kartoffeln	100 Pfd.	(mit 24 Proc. trockner Subst.)	1 : 7,3
grünes Malz	8 „	(„ 52 „ „ „)	
Kartoffeln	100 „	. . . .	1 : 6
grünes Malz	10,2 „	. . . .	
Kartoffeln	100 „	(mit 25 Proc. trockner Subst.)	1 : 4,85
grünes Malz	6,6 „	. . . .	

Ausnutzungsprocente	Gehalt der Schlempe an trockner Subst.	an Wasser
54,6 Proc. .	4,7 Proc.	95,3 Proc.
	4,8 „	95,2 „
53,7 „ .	5,3 „	94,7 „
	5,5 „	94,5 „
	5,1 „	94,9 „
58,9 „ .	6,0 „	94,0 „
	6,0 „	94,0 „

Da das Malz eine größere Menge Bestandtheile als die Kartoffeln im Rückstande läßt, so erniedrigen sich die Ausnutzungsprocente mit der Steigerung des Malzes im Verhältniß zu den Kartoffeln.

3) Gehalt der Schlempe an Stickstoff, stickstofffreien Substanzen, Holzfaser und Asche. 100 Th. trockner Substanz von 12 verschiedenen der Analyse unterworfenen Schlempen enthielten durchschnittlich

Asche	11,1	Proc.
Holzfaser	11,0	„
stickstofffreie Substanzen .	58,3	„
stickstoffhaltige Substanzen	19,6	„
Stickstoff	3,11	„

Es verhalten sich also die stickstoffhaltigen zu den stickstofffreien Substanzen wie 1 : 3, die Holzfaser zu den stickstofffreien und stickstoffhaltigen Substanzen wie 1 : 7, die Asche zu den organischen Bestandtheilen wie 1 : 8. Diese Verhältnißzahlen lassen sich leicht auf die Schlempe je nach dem Wassergehalte berechnen. Enthält z. B. die Schlempe von einer Maische mit dem Verhältniß von 1 Th. trockner Substanz zu 4,85 Wasser 6 Proc. trockner Substanz, so vertheilen sich auf diese die einzelnen Bestandtheile so, daß eine solche Schlempe enthält 94 Proc. Wasser, 0,72 Asche, 0,04 Holzfaser, 3,08 stickstofffreie Substanzen, 1,26 stickstoffhaltige Substanzen (mit 0,2 Stickstoff). Man kann annehmen, daß durchschnittlich $^3/_4$ der festen Bestandtheile der Schlempe Nährstoffe sind. Nach dem Verhältniß der stickstoffhaltigen Substanzen zu den stickstofffreien wie 1 : 3 ist die Schlempe zu den relativ stickstoffreichen Futtermitteln zu zählen, und unterscheidet sich von anderen mit ähnlichem Verhältniß des Stickstoffs besonders durch die große Verdünnung mit Wasser.

4) Verhältniß zwischen der chemischen Zusammensetzung des Rohmaterials und der Schlempe. In 100 Theilen der Materialien (Kartoffeln, Malz und Hefe zusammen) waren enthalten: 1,427 Asche, 0,865 Holzfaser, 22,161 stickstofffreie Substanzen, 2,950 stickstoffhaltige Substanzen, 72,591 Wasser. Hiernach ist das Verhältniß

	Materialien	Schlempe
der stickstoffhaltigen Subst. zu den stickstofffreien	1 : 7,5	1 : 3
der Holzfaser zu den übrigen organischen Subst.	1 : 20,0	1 : 12
der Asche zu den organischen Substanzen . .	1 : 18,2	1 : 8,7
der trocknen Substanz zum Wasser	1 : 2,6	1 : 17,0

Ueber die Zusammensetzung verschiedener Schlempearten geben Märcker und Schultze (Journal für Landwirthschaft, 1872, Heft 2) folgende Zahlen:

Es enthielten in 1 Liter an Grammen

	Kartoffelschlempe 1.	Kartoffelschlempe 2.	Roggenschlempe 1.	Roggenschlempe 2.
In Wasser löslich	53,314	33,718	36,789	30,781
darin Eiweiß	3,796	2,887	7,206	6,829
Mineralstoffe . . .	6,794	4,713	2,551	2,443
Zucker	9,970	2,607	3,847	2,842
Dextrin	32,754 (Dextrin und sonst. stickstofffr. Stoffe zusammen)	8,421	10,217	9,756
sonst. stickstofffr. Stoffe		15,290	12,968	8,911
Alkohol	—	2,364	—	—

	Kartoffelschlempe 1.	Kartoffelschlempe 2.	Roggenschlempe 1.
In Wasser unlöslich	28,234	28,070	26,758
darin Eiweiß	8,364	8,088	3,801
Stärke	2,016	2,004	
Fett	0,824	0,642	
Mineralstoffe	1,900	2,282	
Rohfaser ꝛc.	15,130	15,054	

Was die Erzeugung des Düngers durch Verfütterung von Branntweinschlempe betrifft, so ist sie unstreitig für den Landwirth, welcher sich für die Einrichtung eines Brennereibetriebes entscheiden soll, eine Frage von ganz besonderer Wichtigkeit. Der Cardinalpunkt, um welchen es sich dabei handelt, ist: ob ein gegebenes Quantum mehliger Früchte wenn sie direct verfüttert werden oder wenn die von ihrer Verarbeitung zu Spiritus gewonnene Schlempe als Futter dient, einen werthvolleren Dünger liefert? Diese Frage kann theoretisch entschieden zu Gunsten des Branntweinbrennereibetriebes beantwortet werden, womit auch die im Großen gewonnenen Erfahrungen übereinstimmen. Es geht nämlich durch die Alkoholerzeugung von den für die Düngererzeugung in Betracht kommenden Bestandtheilen der Materialien nichts verloren; es wird vielmehr ein Theil der stickstoffhaltigen Stoffe der Produktion thierischer Substanz entzogen, indem er bei der Gährung eine Zersetzung erfährt, wodurch er seine Assimilationsfähigkeit verliert und dem Stickstoffgehalte nach unverkürzt in die Entleerungen des thierischen Körpers, also in den Dünger gelangt; und ebenso viel, wie dies beträgt, wird der Dünger aus der verfütterten Schlempe von 100 Kilo Kartoffeln und 5 Kilo Malz mehr Stickstoff enthalten wie derjenige von dem gleichen Quantum direct verfütterter Kartoffeln und Malz. Daß von den mineralischen Bestandtheilen durch die Branntweinfabrikation ein noch größerer Antheil dem Dünger zugeführt werde, läßt sich aus dem Unterschiede des Futterwerthes der Schlempe gegen denjenigen der dazu verwendeten Materialien nachweisen: gesetzt, derselbe betrüge 50 Procent der letzteren, so darf man annehmen, daß die Menge unorganischer Substanz aus dem Futter, welche von dem Thierkörper assimilirt (zur Bildung von Knochen, Milch ꝛc. verwendet) und dadurch dem Dünger entzogen wird, aus der Schlempe von 100 Kilo Kartoffeln gerade nur halb so viel beträgt, als aus einem gleichen Quantum direct verfütterter Kartoffeln. Veranlaßt der Brennereibetrieb zu einem größeren und sorgfältigeren Anbaue von Kartoffeln, als ohne denselben wirthschaftlich lohnend und angemessen sein würde, und wird dadurch der Boden zum Kleebau besser vorbereitet, so kann dieser indirecte Gewinn jenen noch weit übertreffen.

§. 61. Spiritus aus Rüben. Während die Ausbreitung der Kartoffelkrankheit die Kartoffelcultur und das Lohnen der auf ihr basirten Gewerbe vielfach in Frage stellte, gelangte man in der Cultur der Rüben auf Veranlassung der Zuckerfabrikation zu immer besseren Resultaten, sowohl was den Ernteertrag als namentlich den Zuckergehalt der Rüben betrifft. Stellt man den Ertrag an Kartoffeln bei einer durch die

Krankheit verkümmerten Ernte (etwa 2500 Kilo pro Magd. M.) dem Ertrage an Rüben von derselben Bodenfläche (7500 Kilo) gegenüber, so erscheint die Produktion alkoholerzeugender Substanz durch Rüben von auch nur 10 Proc. Zuckergehalt fast doppelt so groß wie durch Kartoffeln, deren Stärkegehalt auf 17 Proc. vermindert ist. Es würde auch jedenfalls die Alkoholfabrikation dieses offenbaren Vortheils sich schon in größerem Umfange bemächtigt haben, wenn dieselbe nicht gerade in den Ländern, wo die Branntweinbrennerei am umfangreichsten betrieben wird, durch die Maischbottichsteuer beeinträchtigt würde, da die Rüben ohne beträchtliche Beimischung mehliger Früchte, wegen des Wasserzusatzes, welchen sie nach bisherigen Erfahrungen verlangen, einen im Verhältniß zur Alkoholausbeute größeren Maischraum erfordern. Wird erst, was wohl mit der Zeit nicht ausbleiben kann, und was durch den von Siemens und Halske construirten Controlapparat möglich gemacht zu sein scheint, die Fabrikatsteuer eingeführt, so wird die Spiritusfabrikation aus Rüben einen großen Aufschwung nehmen; jedenfalls werden dann manche Zuckerfabriken auch auf Brennerei eingerichtet werden.

Die Verarbeitung der Rüben auf Spiritus kann nur durch eine solche Behandlung derselben geschehen, wobei der flüssige Zellinhalt vollständig bloßgelegt, d. h. aus der Umschließung der Zellwände und der Einhüllung durch schleimige Substanzen getrennt wird. Am sichersten geschieht dies zwar durch mechanische Trennung des Saftes von dem Rübenmarke, ähnlich wie bei der Zuckerfabrikation, also durch Zerreiben und Auspressen, es ist dies aber eine umständliche und kostspielige Arbeit, und anstatt 96 Procent Saft, welchen die Rübe enthält, gewinnt man nur 80 Proc., beutet also hierbei den Zuckergehalt der Rübe nicht vortheilhaft genug aus, wenn auch der unverkürzte Futterwerth des so gewonnenen Preßrückstandes sehr zu veranschlagen ist. Eine andere Behandlung der Rüben besteht darin, daß man den zerriebenen Rübenbrei mit einer Wassermenge vermischt, welche genügt, die löslichen Bestandtheile aus den schleimigen Zellwandumhüllungen gehörig auszuziehen. Aehnlich können auch die in dünne Scheiben zerschnittenen Rüben mit Wasser ausgezogen werden. Durch Anwendung von stark verdünnter Schwefelsäure (1 bis 2 Proc.) statt reinen Wassers soll die Aufschließung des Rübenbreies sehr befördert werden; die Schwefelsäure wirkt hier nicht nur durch Umsetzung von Rohrzucker in gährungsfähigen Traubenzucker, sondern sie kann auch dazu dienen, Stärke, Cellulose &c. in Zucker überzuführen. Außerdem hat man auch das Dämpfen der zuvor in grobe Stücke zerschnittenen Rüben und nachheriges Zerkleinern durch Quetschwalzen in Anwendung gebracht &c.

§. 62. Das in den gewöhnlichen Brennereien dargestellte Produkt ist ein Destillat ungefähr von der Stärke des Brennspiritus, also 80 bis 85 Volumprocente Alkohol enthaltend. Durch Vermehrung der Rectificationshülfsmittel an dem Brennapparate oder durch einen besonderen auf stärkere Rectification abzielenden Destillationsproceß läßt sich der Alkoholgehalt bis 95 Proc. erhöhen; dieses Hülfsmittel genügt aber nicht, die letzten Antheile Wasser zu entfernen, da die Tension der

Wasserdämpfe bei der Temperatur, wobei die weingeistigen Dämpfe in den Condensator übergehen, wirksam bleibt. Die vollständige Entwässerung des Weingeistes oder die Darstellung des absoluten Alkohols kann nur geschehen durch Stoffe, welche das Wasser chemisch binden, ohne auf den Alkohol zersetzend zu wirken oder denselben gleichfalls fest zu halten. Letzteres geschieht in einem gewissen Grade durch Kalihydrat, kohlensaures Kalium, Aetzkalk und Chlorcalcium, welche beiden letzteren daher, obschon sie gewöhnlich zur Darstellung eines fast absoluten (99 $\frac{1}{2}$ procentigen) Alkohols benutzt werden, dem Zwecke nicht ganz entsprechen und um so größeren Verlust verursachen, je mehr man davon auf einmal anwendet. Am zweckmäßigsten ist es, zuerst durch bloße Rectification einen möglichst starken Weingeist darzustellen, und diesen nochmals über kleinen Mengen Aetzkalk, Chlorcalcium oder wasserfreiem Baryt im Wasserbade zu rectificiren. Das Destillat ist in einer trocknen und auch mit trockner Luft gefüllten Vorlage aufzufangen. Als wasserfreier Alkohol documentirt sich das Destillat theils durch die demselben zukommenden physikalischen Eigenschaften, theils durch das Verhalten gegen entwässerten Kupfervitriol, welcher mit absolutem Alkohol andauernd in Berührung denselben ungefärbt läßt, während unvollkommen entwässerter Alkohol damit eine bläuliche Färbung annimmt. — Eine interessante, praktisch aber wenig nutzbare, von Sömmering zuerst benutzte Methode der Verstärkung weingeistiger Gemische ist hier noch zu erwähnen: sie beruht darauf, daß thierische Membranen für Wasser und Wasserdämpfe weit mehr als für Alkohol und Alkoholdämpfe permeabel sind. Verschließt man ein Gefäß, worin sich eine weingeistige Flüssigkeit befindet, mit thierischer Blase, so findet man die Menge der Flüssigkeit nach einiger Zeit zwar vermindert, den Procentgehalt derselben an Alkohol aber vermehrt. Wein auf diese Weise behandelt soll in verhälnißmäßig kurzer Zeit dem Gehalte und sonstigen Werthe nach sich ebenso verbessern wie bei der gewöhnlichen Aufbewahrung durch längeres Lagern. Noch rascher erreicht man eine Verstärkung des Alkoholgehaltes (freilich mit einem gewissen Verluste an Alkohol), wenn man, wie es von Sömmering geschah und von anderen Beobachtern bestätigt ist, eine mit der weingeistigen Flüssigkeit gefüllte und zugebundene Blase, welche zuvor entfettet und dann auf beiden Seiten mit Hausenblasenlösung bestrichen war, an einem warmen Orte, etwa in der Nähe des geheizten Ofens oder im Sommer den Sonnenstrahlen ausgesetzt aufhängt. Der Alkoholgehalt soll auf diese Weise bis auf 97 Proc. gesteigert werden können.

Die Trivialnamen, deren man sich zur Bezeichnung weingeistiger Gemische nach ihrem Alkoholgehalte bedient, sind: Branntwein (zwischen 25 und 50 Proc. Alkohol enthaltend), Weingeist oder Spiritus vini rectificatus ist stärker als Branntwein und schwächer als höchst rectificirter Weingeist oder Spiritus vini rectificatissimus, dessen Alkoholgehalt zwischen 80 und 85 Procent beträgt; der alkoholisirte Weingeist, Spiritus vini alcoholisatus, enthält zwischen 90 und 95 Proc. — Außerdem unterscheidet man die Spirituosen nach den Materialien,

aus welchen sie dargestellt sind und von welchen die ihren Geruch und Geschmack charakterisirenden Beimengungen herrühren. Diese Beimengungen können entweder bei der Gährung zugleich mit dem Alkohol entstehende Substanzen sein, welche vermöge ihrer flüchtigen Beschaffenheit in das von der gegohrenen Flüssigkeit gewonnene Destillat mit übergehen, oder sie rühren von künstlichen, theils flüchtigen, theils nicht flüchtigen Zusätzen her. Die bei der Gährung der gewöhnlichen Branntweinmaische sich bildenden Nebenbestandtheile, welche in den Branntwein oder Spiritus übergehen, nennt man gewöhnlich Fusel. Derselbe ist ein Gemisch verschiedener Stoffe, deren Entstehungsweise durchaus unklar ist, so daß man nicht einmal weiß, ob sie sich zugleich mit dem Alkohol und Zucker bilden, oder aus anderweitigen Bestandtheilen der Rohmaterialien. Den Gährungsproceß so zu leiten, daß sie gar nicht entstehen, ist bis jetzt zwar nicht gelungen, die Reichlichkeit ihrer Entstehung aus einem bestimmten Material scheint aber von besonderen Bedingungen abhängig zu sein, z. B. von der Concentration der Maische. Von dem im Weine enthaltenen und in den daraus dargestellten Weinbranntwein (Cognac) übergehenden Fusel, dessen Hauptbestandtheil Oenanthäther ist, war schon früher die Rede. Der Fusel des Kartoffelbranntweins ist hauptsächlich Amylalkohol, ein dem Aethylalkohol homologer Stoff; der Fusel des Getreidebranntweins enthält gleichfalls Amylalkohol, außerdem Oenanthäther, ein eigenthümliches ätherisches Oel (Kornöl), Caprin- und Caprylsäure 2c. Im Rum, zu dessen Darstellung die bei der Gewinnung des Rohrzuckers aus Zuckerrohrsaft abfallende Melasse dient, ist der das charakteristische Arom bedingende Gemengtheil Buttersäureäther. Ein eigenthümliches, seinen Bestandtheilen nach unbekanntes Arom ist in dem Arrak enthalten, welcher theils aus gemalztem Reis, theils aus dem Safte des Cocosnußbaumes dargestellt wird. Läßt man den Saft von Zwetschen oder Kirschen mit den zerquetschten (Amygdalin enthaltenden) Kernen dieser Früchte gähren, so erhält man ein schwach nach Blausäure oder Bittermandelöl riechendes Destillat. — Durch Zusatz von Aetherarten, ätherischen Oelen, Kräuterextracten, Bitterstoffen, Zucker 2c. zu Branntwein werden verschiedene Liqueure dargestellt (Destillation auf kaltem Wege). Setzt man zur Maische oder zu Branntwein, welcher einer nochmaligen Destillation unterworfen werden soll, Samen oder andere durch Gehalt an ätherischem Oel ausgezeichnete Pflanzentheile, so gehen diese flüchtigen Stoffe in das Destillat mit über und verleihen ihm das entsprechende Arom, bei welchem es zuweilen nur darauf abgesehen ist, das Fusel-Arom des Branntweins zu verdecken. Zu den mit einer Beimischung ätherischen Oels versehenen weingeistigen Getränken von gewisser Celebrität gehört der Holländische Genèvre und der Englische Gin. Bei der Darstellung des ersteren weicht das Verfahren von dem gewöhnlichen Brennereiprocesse dadurch ab, daß man aus den Materialien (2 Thl. Roggenmehl und 1 Thl. Gerstenmalzschrot) einen verhältnißmäßig dünnen Maischextract bereitet, diesen nur unvollkommen abgähren läßt, ihn dann zusammen mit den Trebern destillirt und das Destillat mit Zusatz von etwas Wachholderbeeren und

Hopfen der Rectification unterwirft. Der Gin wird durch Destillation von entfuseltem Branntwein mit verschiedenen Gewürzen, unter denen hauptsächlich Wachholderbeeren, außerdem aber auch Coriandersamen, gepreßte Mandeln, Angelicawurzel ꝛc. enthalten sind, gewonnen.

Soll der Spiritus zu Parfüms, feinen Liqueuren, zur Fabrikation künstlichen Rums, zum Verschneiden der Weine und überhaupt zu solchen Verwendungen dienen, welche es nothwendig machen, daß er seiner fuseligen Gemengtheile beraubt sei, so ist er hierzu einer besonderen Reinigung zu unterwerfen. Die Entfuselung hat man vergebens durch Oxydations- und andere chemische Mittel zu bewerkstelligen versucht. Wirken dieselben zersetzend auf den Amylalkohol ꝛc., so treten an die Stelle der zersetzten Stoffe deren Umwandlungsprodukte, welche sich aber meistens selbst durch üblen Geruch und Geschmack auszeichnen, und zugleich nimmt ein Theil des Alkohols an der Zersetzung Theil, so daß dessen Zersetzungsprodukte mit denen der Fuselstoffe gemengt in der so behandelten weingeistigen Flüssigkeit enthalten sind. Man ist daher immer wieder zur Kohle als demjenigen Entfuselungsmittel zurückgekehrt, welches von allen auf mechanischer Anziehungskraft beruhenden und darum keine störende Nebenwirkung hervorbringenden Mitteln das wirksamste und zugleich wohlfeil genug ist, um die Benutzung zu diesem Zwecke allgemein möglich zu machen. Von den verschiedenen Kohlenarten wirkt die Holzkohle am meisten, und die Meilerkohle ist wiederum besser wie die bei offenem Feuer oder durch Cylinderverkohlung gewonnene. Vergleicht man das Entfuselungsvermögen der Kohle verschiedener Hölzer, so zeigt sich darin gleichfalls ein großer Unterschied: weiche Hölzer geben im Allgemeinen eine wirksamere Kohle als harte, und von jenen hat sich Lindenkohle, nächst ihr Fichtenkohle, am meisten bewährt. Vor dem Gebrauche wird die Kohle pulverisirt, wozu man sich gewöhnlich geschlossener Trommeln mit Bronzekugeln bedient, darauf schwach angefeuchtet, in Töpfen, welche mit Lehm verstrichen, reihenweise über- und nebeneinander aufgestellt und durch ein gemeinschaftliches Feuer erhitzt werden, stark ausgeglüht und nach dem Erkalten in gut verschlossenen Gefäßen zum Gebrauche aufbewahrt. Je schwächer (wässriger) ein Weingeist ist, um so leichter giebt er den Fusel an die Kohle ab; aus Kohle, welche zur Entfuselung von Branntwein gedient hat, läßt sich sogar der Fusel durch starken Spiritus wieder ausziehen. Kartoffelbranntwein läßt sich leichter entfuseln als Getreidebranntwein; weshalb man ersteren vorzieht, um vollkommen gereinigten Weingeist darzustellen. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Kohle wirksamer als in der Wärme, so daß zu vollständiger Entfuselung die Behandlung auf kaltem Wege nöthig ist, und das Hindurchgehen von Weingeistdämpfen bei der Destillation durch den mit Kohle gefüllten obersten Theil des Rectificationsapparates zu einer vorläufigen Reinigung zwar sehr zu empfehlen ist, aber doch kein vollkommen reines Produkt liefert, wenn man nicht viel Kohle verwendet und den Inhalt des Behälters oft erneuert. — Die Art der Anwendung der Kohle zum Behufe der Entfuselung auf kaltem Wege ist eine zweifache: entweder mengt man das Kohlenpulver in besonderen Standgefäßen mit dem zu reinigenden

Weingeiste und rührt es, wenn es sich zu Boden gesetzt hat, wiederholt auf; oder man läßt den Weingeist durch hohe cylindrische, mit gekörnter Kohle gefüllte Gefäße langsam hindurchlaufen. —

§. 63. **Eigenschaften des Aethylalkohols.** Der Alkohol ist eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit, welche bei keinem bekannten Kältegrade zum Erstarren gebracht werden kann, siedet bei 78,4° C., riecht angenehm und schmeckt um so brennender, je weniger Wasser er enthält. Das spec. Gewicht beträgt bei 0° = 0,80625, bei 10° = 0,79788, bei 20° = 0,78945, bei 30° = 0,78096; sein Wärmeausdehnungscoefficient ist daher ziemlich groß und steigert sich noch mehr mit der Temperatur. Seine specifische Wärme ist = 0,615. Der Alkohol ist leicht entzündlich und verbrennt mit schwachleuchtender Flamme. Er ist ein schlechter Elektricitätsleiter. Mit Wasser mischt er sich in jedem Verhältniß und zeichnet sich überhaupt durch große Anziehungskraft zum Wasser aus. Hierauf beruht seine Eigenschaft, in Berührung mit feuchter Luft Wasserdampf rasch zu absorbiren, ferner die wasserentziehende, also austrocknende Wirkung auf organische Körper; auch hängt damit das brennende Gefühl zusammen, welches sein Genuß im Munde und Magen hervorbringt, desgleichen die coagulirende und ertödtende Einwirkung auf Schleimhäute und andere Theile des Organismus. Von dieser Wirkung des Genusses starker alkoholischer Getränke ist noch die berauschende verschieden, welche der Genuß aller weingeistigen Flüssigkeiten, auch die Einathmung des Dampfes hervorbringt, und welche von der Blutcirculation aus vermittelt wird, indem das mit Weingeist inficirte Blut dem Gehirn zugeführt wird. Ist die vom Blute aus vermittelte Wirkung auf den Organismus nicht bis zur Berauschung gesteigert, so kann sie als eine gewisse normale Functionen befördernde oder abnorme Zustände des Organismus (mangelhafte Ernährung und Wärmeerzeugung) corrigirende dienen. Gleich allen andern Stoffen, welche Eiweiß coaguliren, wirkt der Weingeist auf organische Substanzen antiseptisch, weshalb er u. a. zur Conservirung anatomischer Präparate dient. — Die wasserentziehende Wirkung des Alkohols bemerkt man auch an seinem Verhalten gegen viele wasserhaltige Salze, welche in ihm unlöslich sind, z. B. Glaubersalz, Soda. — Für viele unorganische und organische Stoffe dient der Alkohol als Lösungsmittel und wird daher häufig gebraucht zu Trennungen, Extractionen, zur Bereitung von Tincturen, Firnissen 2c. — Auch Gase sind in Alkohol löslich, meistens sogar reichlicher als in Wasser. Die Löslichkeit des Elaylgases in Weingeist von 0,84 spec. Gew. ist z. B. 8mal so groß wie in Wasser; 100 Vol. Weingeist absorbiren bei + 18° C. 186 Vol. Kohlensäuregas, während dieselbe Menge Wasser nur 106 Vol. dieses Gases aufnimmt.

Bei der Mischung von Alkohol mit Wasser bemerkt man die Entwickelung vieler kleiner Gasblasen; dieselben sind nämlich die Luft, welche jede der beiden Flüssigkeiten aus der andern verdrängt. Zugleich findet eine Zusammenziehung des Gemisches auf ein kleineres Volum und Erwärmung statt. Bei der Auflösung von Eis in Weingeist wird dagegen

viel Wärme gebunden, weshalb ein Gemisch von Schnee und Spiritus als Mittel dient, große Kältegrade hervorzubringen.

Die Volumsverminderung beim Vermischen von Alkohol und Wasser ist am größten, wenn man 1 Molekül Alkohol und 3 Mol. Wasser zusammenbringt; ein solches Gemisch enthält in 100 Raumtheilen 53,939 Raumtheile Alkohol und 49,836 Raumtheile Wasser, die Zusammenziehung beträgt also 3,775 Raumtheile. Fände keine solche Zusammenziehung statt, so müßte man aus dem bekannten specifischen Gewichte des Alkohols dasjenige aller Mischungen desselben mit Wasser berechnen können. Da nun aber auch nicht einmal jenes Verdichtungsverhältniß sich für verschiedene Mischungen von Wasser und Alkohol auf einen einfachen Zahlenausdruck zurückführen läßt, so hat man durch eine Reihe von Versuchen den Zusammenhang zwischen dem specifischen Gewichte und dem Alkoholgehalte weingeistiger, d. h. nur aus Wasser und Alkohol bestehender Mischungen feststellen müssen, um aus dem specifischen Gewichte eines solchen Gemisches sofort seinen Alkoholgehalt zu wissen. Diese Versuche sind also die wichtigste Grundlage für die Alkoholometrie geworden.

Die allgemein gebräuchlichen Alkoholometer sind gläserne Aräometer mit einer Scala, deren Grade Alkoholprocente ausdrücken, d. h. senkt man ein solches Instrument in den zu prüfenden Weingeist, so sinkt es um so tiefer ein, je geringer das specifische Gewicht der Flüssigkeit oder je größer der Alkoholgehalt derselben ist; der Punkt an der Scala, welcher mit dem Niveau der Flüssigkeit zusammenfällt, ist mit der die Alkoholprocente bezeichnenden Zahl versehen. Hierbei muß aber selbstverständlich die Temperatur mit berücksichtigt werden, da bei gleichem Procentgehalte das Instrument um so tiefer einsinken wird, je wärmer die Flüssigkeit, je mehr also ihr specifisches Gewicht durch die Wärme vermindert ist. Die Graduirung bezieht sich daher nur auf die bestimmte mittlere Temperatur von 15,5° C. oder 12,4° R., und alle bei einer andern Temperatur abgelesenen Grade bedürfen einer entsprechenden Correction, welche entweder mit Hülfe einer besonderen für diesen Zweck entworfenen Tabelle festgestellt wird, oder noch einfacher verhilft zu dieser Correction das an den vollständigeren Alkoholometern angebrachte Thermometer, dessen Kugel zugleich als unterster, die senkrechte Stellung des Instruments in der Flüssigkeit bedingender Theil dient. Die Grade an diesem Thermometer sind nicht gewöhnliche Thermometergrade, sondern der Nullpunkt desselben entspricht der mittleren Temperatur von 12,4° R. (genauer $12^4/_9$°), jeder Grad über oder unter 0 aber bedeutet eine entsprechende Zahl von Alkoholprocenten, welche von den an der Aräometerscala abgelesenen Alkohol-Gewichts-Procenten (Procente nach Richter) abzuziehen oder hinzuzuaddiren sind. Zeigt also das Thermometer + 2,5° und das Aräometer 70 Procente an der Gewichts-Procenten-Scala, so ist der wirkliche Alkoholgehalt 67,5 Gewichtsprocente. Unmittelbar neben der Gewichts-Procenten-Scala ist die Scala der Volumprocente oder der Procente nach Tralles angebracht, so daß jene Zahl

leicht auf die entsprechenden Volumprocente zurückgeführt werden kann (vgl. die folgenden Tabellen). — Was die Bezeichnung des Alkoholgehaltes nach Volum- und nach Gewichtsprocenten betrifft, so bedarf es in jedem besonderen Falle oder ein für alle Male einer besonderen Verständigung darüber, welche von beiden Procentrechnungen gemeint sei. Ein Weingeist von 80 Volumprocenten Alkohol bedeutet ein Gemisch, welches in 100 Raumtheilen 80 Raumtheile absoluten Alkohols enthält. In demselben Gemische sind vermöge der beim Mischen von Alkohol und Wasser stattfindenden Zusammenziehung mehr als 20 Raumtheile Wasser enthalten. Unter einem Weingeist von 80 Gewichtsprocenten versteht man einen solchen, der in 100 Gewichtstheilen 80 Gewichtstheile Alkohol enthält; derselbe wird selbstverständlich genau 20 Gewichtstheile Wasser enthalten müssen. Vermöge des großen Unterschiedes im specifischen Gewichte des Alkohols und des Wassers ist ein Gemisch von 80 Gewichtstheilen Alkohol und 20 Gewichtstheilen Wasser beträchtlich leichter und alkoholreicher als ein solches, welches auf 80 Raumtheile Alkohol 20 oder selbst 22 (ungefähr 2 Raumtheile nämlich auf die Zusammenziehung zu rechnen) Wasser enthält. 80 Gewichtsprocente entsprechen 86,97 Volumprocenten und 80 Volumprocente sind = 73,59 Gewichtsprocenten. Da der Alkohol eine Waare ist, welche nach dem Volum bezeichnet und verkauft wird, so ist für den praktischen Gebrauch die Volumprocent-Rechnung die angemessenere. Die meisten Verdienste haben sich um dieselbe Gay-Lussac in Frankreich, in Deutschland Tralles erworben. Der Letztere unternahm die Arbeit 1811 im Auftrage der preußischen Regierung, für welche damals der zweckmäßigste Modus der Erhebung der Branntweinsteuer aufgefunden werden sollte. Während die Volumprocente gewöhnlich „Procente nach Tralles" genannt werden, sind die Gewichtsprocente nach Richter benannt, welcher sich um diese Scala zuerst verdient gemacht hat. Die Zahlen der Richter'schen Scala stimmen aber mit den wirklichen Gewichtsprocenten, welche man aus dem genau ermittelten Verhältniß der specifischen Gewichte zu den Volumprocenten durch eine einfache Rechnung finden kann, nicht überein, wie aus der Vergleichung nachstehender Tabellen ersichtlich ist:

Richter's Gewichtsprocente verglichen mit Tralles'schen Volumproc. bei 12,44° R.

Tralles	Richter	Tralles	Richter	Richter	Tralles	Richter	Tralles
5	4,00	55	41,00	5	6,48	55	68,28
10	7,50	60	45,95	10	14,00	60	72,50
15	10,58	65	51,40	15	22,30	65	76,70
20	13,55	70	57,12	20	30,30	70	80,60
25	16,60	75	62,97	25	36,75	75	84,70
30	19,78	80	69,20	30	42,40	80	88,62
35	23,50	85	75,35	35	48,30	85	92,15
40	27,95	90	81,86	40	53,90	90	95,35
45	32,30	95	89,34	45	59,06	95	97,80
50	36,46	100	100,00	50	63,80	100	100,00

Richtige Gewichtsprocente verglichen mit Tralles'schen Volumprocenten bei 12,44° R.

Volums-Procente	Gewichts-Procente	Volums-Procente	Gewichts-Procente	Gewichts-Procente	Volums-Procente	Gewichts-Procente	Volums-Procente
5	4,00	55	47,29	5	6,25	55	63,97
10	8,05	60	52,20	10	12,42	60	68,97
15	12,15	65	57,24	15	18,52	65	73,79
20	16,28	70	62,50	20	24,57	70	78,40
25	20,46	75	67,93	25	30,55	75	82,80
30	24,69	80	73,59	30	36,45	80	86,97
35	28,99	85	79,50	35	42,25	85	90,88
40	33,39	90	85,75	40	47,92	90	94,46
45	37,90	95	92,46	45	53,43	95	97,61
50	42,52	100	100,00	50	58,79	100	100,00

Folgende Tabelle (im Auszuge) nach Brix giebt den Gehalt eines Weingeistes an Alkohol und Wasser nach Volumprocenten, sowie die beim Mischen von Wasser und Alkohol stattfindende Zusammenziehung an.

Bei $12^4/_9{}^0$ R. enthalten 100 Liter Weingeist Alkohol a	Wasser w	Zusammenziehung c Liter	Gewicht eines Liters Weingeist bei $12^4/_9{}^0$ R.	Bei $12^4/_9{}^0$ R. enthalten 100 Liter Weingeist Alkohol a	Wasser w	Zusammenziehung c Liter	Gewicht eines Liters Weingeist bei $12^4/_9{}^0$ R.
0	100,000	0,000	0,99783	50	53,700	3,700	0,93227
1	99,055	0,055	0,99633	55	48,717	3,717	0,92219
5	95,307	0,307	0,99065	60	43,664	3,664	0,91142
10	90,714	0,714	0,98446	65	38,561	3,561	0,90014
15	86,191	1,191	0,97897	70	33,378	3,378	0,88806
20	81,708	1,708	0,97388	75	28,135	3,135	0,87540
25	77,225	2,225	0,96879	80	22,822	2,822	0,86202
30	72,712	2,712	0,96340	85	17,419	2,419	0,84776
35	68,109	3,109	0,95712	90	11,876	1,876	0,83209
40	63,406	3,406	0,94983	95	6,153	1,153	0,81463
45	58,593	3,593	0,94145	100	0,000	0,000	0,79287

Das Verhältniß des specifischen Gewichts zum Alkoholgehalte weingeistiger Flüssigkeiten (bei $12^4/_9{}^0$ R.) ist aus folgender Tabelle zu ersehen:

Spec. Gewicht	Volum-Procente	Spec. Gewicht	Volum-Procente	Spec. Gewicht	Volum-Procente	Spec. Gewicht	Volum-Procente	Spec. Gewicht	Volum-Procente
1,0000	0	0,9750	21	0,9503	41	0,9112	61	0,8611	81
0,9985	1	0,9740	22	0,9487	42	0,9090	62	0,8583	82
0,9970	2	0,9729	23	0,9470	43	0,9067	63	0,8555	83
0,9956	3	0,9719	24	0,9452	44	0,9044	64	0,8526	84
0,9942	4	0,9709	25	0,9435	45	0,9021	65	0,8496	85
0,9928	5	0,9698	26	0,9417	46	0,8997	66	0,8466	86
0,9915	6	0,9688	27	0,9399	47	0,8973	67	0,8436	87
0,9902	7	0,9677	28	0,9381	48	0,8949	68	0,8405	88
0,9890	8	0,9666	29	0,9362	49	0,8925	69	0,8373	89
0,9878	9	0,9655	30	0,9343	50	0,8900	70	0,8339	90
0,9866	10	0,9643	31	0,9323	51	0,8875	71	0,8306	91
0,9854	11	0,9631	32	0,9303	52	0,8850	72	0,8272	92
0,9843	12	0,9618	33	0,9283	53	0,8825	73	0,8237	93
0,9832	13	0,9605	34	0,9263	54	0,8799	74	0,8201	94
0,9821	14	0,9592	35	0,9242	55	0,8773	75	0,8164	95
0,9811	15	0,9579	36	0,9221	56	0,8747	76	0,8125	96
0,9800	16	0,9565	37	0,9200	57	0,8720	77	0,8084	97
0,9790	17	0,9550	38	0,9178	58	0,8693	78	0,8041	98
0,9780	18	0,9535	39	0,9156	59	0,8666	79	0,7995	99
0,9770	19	0,9519	40	0,9134	60	0,8639	80	0,7946	100
0,9760	20								

Das oben erwähnte mit einem vollständigen Alkoholometer versehene Thermometer, dessen Nullpunkt der mittleren Temperatur von $12^4/_9{}^0$ R. entspricht, erleichtert zwar die Zurückführung jeder bei einer andern Temperatur angestellten alkoholometrischen Beobachtung auf die Normal-

temperatur, diese Correction ist aber nur annähernd genau, ebenso wie diejenige nach der Francoeur'schen Formel, wonach die Anzahl der Temperaturgrade, um welche der Weingeist bei der alkoholometrischen Prüfung wärmer oder kälter ist als 15° C., mit 0,5 multiplicirt und das Produkt den durch das Alkoholometer gefundenen Volumsprocenten hinzuaddirt oder davon abgezogen wird, je nachdem die Temperatur des Weingeistes unter oder über 15° C. war. Die Ungenauigkeit dieser Correction liegt darin, daß der Wärmeausdehnungscoëfficient des Weingeistes mit dessen Alkoholprocenten und mit der Temperatur zunimmt. Uebrigens hat Gay-Lussac für den praktischen Gebrauch Tabellen gegeben, welche die Reductionsrechnung überflüssig machen, indem sie den bei anderen Temperaturen von einem gläsernen Alkoholometer angegebenen Procentgehalt auf den von 15° C. zurückführen. Ein Auszug aus dieser die Temperaturen von 0° bis 25° C. umfassenden Tabelle findet sich umstehend auf S. 162 u. 163.

Die Art des Gebrauches dieser Tabelle ist leicht begreiflich: ist z. B. an einem Weingeist von 10° C. mittelst des gläsernen Alkoholometers ein Alkoholgehalt von 63 beobachtet, so sucht man unter der Columne mit der Ueberschrift 10 die Zahl 63 und verfolgt die Linie, auf welcher diese Zahl steht, horizontal nach links, wo man in der Columne unter der Ueberschrift „Procente“ die Zahl 61 findet, welche also ausdrückt, daß derselbe Weingeist bei 15° C. 61 Volumprocente Alkohol enthält.

Liegt ferner die Aufgabe vor, durch Zusatz von Wasser zu einem stärkeren Weingeist ein schwächeres Gemisch von bestimmtem Alkoholgehalte herzustellen, so findet man diese Wassermenge durch Rechnung aus dem Unterschiede der Verhältnisse des Wassers zum Alkohol im schwächeren und stärkeren Weingeiste, multiplicirt mit dem Alkoholgehalte des stärkeren. Nachstehende Tabelle macht eine solche Berechnung überflüssig.

Wassermenge um 100 Maß stärkeren Weingeist zu Weingeist von geringerer Stärke zu verdünnen:

	90%	85%	80%	75%	70%	65%	60%	55%	50%
85	6,56								
80	13,79	6,83							
75	21,89	14,48	7,20						
70	31,05	23,14	15,35	7,64					
65	41,53	33,03	24,66	16,37	8,15				
60	53,65	44,48	35,44	26,47	17,58	8,76			
55	67,87	57,90	48,07	38,32	28,63	19,02	9,47		
50	84,71	73,90	63,04	52,43	41,23	31,25	20,47	10,35	
45	105,34	93,30	81,38	69,54	57,78	46,09	34,46	22,90	11,41
40	130,80	117,34	104,01	90,76	77,58	64,48	51,43	38,46	25,55
35	163,28	148,01	132,88	117,82	102,84	87,93	73,08	58,31	43,59
30	206,22	188,57	171,05	153,61	136,04	118,94	101,71	84,54	67,45
25	266,12	245,15	224,30	203,53	182,83	162,21	141,65	121,16	100,73
20	355,80	329,84	304,01	278,26	252,58	226,98	201,43	175,96	150,55
15	505,27	471,00	436,85	402,81	368,83	334,91	301,07	267,29	233,64
10	804,54	753,65	702,89	652,21	601,60	551,06	500,59	450,19	399,85

Procente	Temperaturen											
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	1,3					1,4					1,4	1,3
3	3,4					3,5					3,4	3,4
5	5,4					5,5					5,5	5,4
7	7,5					7,7					7,5	7,4
9	9,7					9,8					9,5	9,4
11	12,2					12,1					11,7	11,6
13	14,7	14,7	14,7	14,6	14,5	14,4	14,3	14,2	14,1	14	13,8	13,6
15	17,5	17,3	17,2	17,1	16,9	16,8	16,7	16,6	16,4	16,2	16	15,8
17	20,4	20,1	19,9	19,7	19,4	19,2	19	18,8	18,6	18,4	18,1	17,9
19	23	22,7	22,4	22,1	21,9	21,6	21,4	21	20,7	20,5	20,2	20
21	25,7	25,4	25	24,7	24,4	24,1	23,7	23,4	23	22,7	22,4	22,1
23	28,5	28,1	27,6	27,3	26,9	26,5	26,1	25,8	25,4	25	24,6	24,3
25	31,1	30,6	30,2	29,8	29,3	28,9	28,5	28,1	27,7	27,3	26,9	26,5
27	33,4	32,9	32,5	32,1	31,6	31,2	30,8	30,3	29,9	29,5	29,1	28,7
29	35,6	35,1	34,6	34,1	33,7	33,3	32,8	32,3	31,9	31,5	31,1	30,7
31	37,6	37,1	36,7	36,2	35,7	35,3	34,9	34,3	33,9	33,5	33,1	32,7
33	39,6	39,1	38,7	38,3	37,7	37,3	36,9	36,4	35,9	35,5	35,1	34,7
35	41,5	41,2	40,7	40,3	39,8	39,3	38,9	38,4	38	37,5	37,1	36,7
37	43,5	43,1	42,7	42,3	41,8	41,4	40,9	40,4	40	39,6	39,1	38,7
39	45,4	45	44,6	44,2	43,8	43,4	42,9	42,4	42	41,6	41,1	40,7
41	47,4	47	46,5	46,1	45,8	45,3	44,9	44,4	44	43,6	43,1	42,7
43	49,3	48,9	48,5	48,1	47,8	47,2	46,8	46,4	46	45,6	45,1	44,7
45	51,3	50,8	50,4	50	49,6	49,2	48,8	48,4	47,9	47,5	47,1	46,7
47	53,2	52,8	52,3	52	51,5	51,1	50,8	50,4	49,9	49,5	49,1	48,7
49	55,1	54,7	54,3	53,9	53,5	53,1	52,7	52,3	51,9	51,5	51,1	50,7
51	57,1	56,7	56,3	55,8	55,5	55	54,7	54,2	53,9	53,5	53	52,7
53	59	58,6	58,1	57,8	57,4	57	56,6	56,2	55,8	55,4	55	54,6
55	60,9	60,6	60,2	59,8	59,4	59	58,5	58,1	57,8	57,4	57	56,6
57	62,9	62,5	62,1	61,7	61,3	60,9	60,5	60,1	59,8	59,4	59	58,6
59	64,9	64,5	64,1	63,7	63,3	62,9	62,5	62,1	61,8	61,4	61	60,6
61	66,8	66,5	66,1	65,6	65,3	64,9	64,5	64,1	63,8	63,4	63	62,6
63	68,8	68,5	68,1	67,6	67,3	66,9	66,5	66,1	65,8	65,4	65	64,6
65	70,8	70,4	70,1	69,6	69,3	68,9	68,5	68,1	67,7	67,3	67	66,6
67	72,7	72,3	71,9	71,6	71,2	70,8	70,5	70,1	69,7	69,3	68,9	68,6
69	74,7	74,3	73,9	73,6	73,2	72,8	72,5	72	71,6	71,3	70,9	70,6
71	76,6	76,2	75,9	75,5	75,1	74,8	74,4	74	73,6	73,3	72,9	72,6
73	78,6	78,2	77,9	77,5	77,1	76,8	76,4	76	75,6	75,2	74,9	74,5
75	80,6	80,2	79,9	79,5	79,1	78,7	78,3	78	77,6	77,2	76,9	76,5
77	82,6	82,2	81,9	81,5	81,1	80,7	80,3	80	79,6	79,2	78,9	78,5
79	84,5	84,2	83,8	83,4	83	82,7	82,3	82	81,6	81,2	80,9	80,5
81	86,4	86,1	85,7	85,3	85	84,7	84,3	83,9	83,6	83,2	82,9	82,5
83	88,3	88	87,6	87,3	87	86,6	86,3	85,9	85,6	85,2	84,8	84,4
85	90,2	89,9	89,6	89,2	88,9	88,5	88,2	87,9	87,5	87,1	86,8	86,4
87	92,2	91,8	91,5	91,2	90,8	90,5	90,1	89,8	89,4	89,1	88,7	88,4
89	94	93,7	93,4	93	92,7	92,4	92	91,7	91,3	91	90,7	90,4
91	95,9	95,6	95,2	94,9	94,6	94,3	93,9	93,6	93,3	93	92,7	92,4
93	97,7	97,4	97	96,7	96,4	96,2	95,9	95,6	95,3	95	94,7	94,4
95	99,5	99,2	98,9	98,6	98,2	98	97,7	97,4	97,1	96,8	96,5	96,2
97	101,2	100,9	100,7	100,4	100,1	99,8	99,6	99,3	99	98,7	98,5	98,2
99										100,7	100,4	100,1
100												

nach Graden C.

12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
1,2	1,2	1,1	1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,1	0,0	...
3,3	3,2	3,1	3	2,9	2,8	2,7	2,6	2,4	2,3	2,2	2,1	1,9	1,7
5,3	5,2	5,1	5	4,9	4,8	4,7	4,5	4,4	4,3	4,1	4	3,8	3,6
7,3	7,2	7,1	7	6,9	6,8	6,7	6,5	6,4	6,2	6,1	5,9	5,8	5,5
9,3	9,2	9,1	9	8,9	8,8	8,7	8,5	8,3	8,1	7,9	7,8	7,6	7,4
11,5	11,4	11,2	11	10,9	10,8	10,7	10,5	10,3	10,1	9,9	9,7	9,5	9,3
13,5	13,4	13,2	13	12,9	12,7	12,5	12,4	12,2	11,9	11,7	11,5	11,3	11,1
15,6	15,4	15,2	15	14,9	14,7	14,5	14,3	14	13,7	13,5	13,3	13,1	12,8
17,6	17,4	17,2	17	16,9	16,6	16,3	16,1	15,8	15,5	15,3	15	14,8	14,5
19,7	19,5	19,2	19	18,7	18,4	18,2	17,9	17,6	17,3	17	16,7	16,5	16,2
21,8	21,5	21,2	21	20,7	20,4	20,1	19,8	19,5	19,1	18,8	18,5	18,2	17,9
24	23,7	23,3	23	22,7	22,4	22	21,7	21,4	21,1	20,7	20,3	20	19,7
26,1	25,7	25,3	25	24,7	24,4	24	23,6	23,3	22,9	22,5	22,2	21,8	21,5
28,2	27,8	26,4	27	26,6	26,3	25,9	25,5	25,2	24,8	24,3	24	23,6	23,2
30,2	29,8	29,4	29	28,6	28,2	27,8	27,3	27	26,6	26,2	25,8	25,4	25,1
32,2	31,8	31,4	31	30,6	30,2	29,8	29,3	28,9	28,5	28,1	27,7	27,3	26,9
34,3	33,8	33,4	33	32,5	32,1	31,7	31,2	30,8	30,4	30	29,6	29,2	28,8
36,3	35,8	35,4	35	34,5	34,1	33,6	33,2	32,8	32,4	32	31,6	31,1	30,7
38,3	37,8	37,4	37	36,5	36,1	35,6	35,2	34,8	34,4	34	33,5	33,1	32,7
40,3	39,8	39,4	39	38,5	38,1	37,6	37,2	36,8	36,4	36	35,5	35,1	34,7
42,3	41,9	41,4	41	40,6	40,1	39,7	39,3	38,9	38,4	38	37,6	37,2	36,7
44,3	43,9	43,4	43	42,6	42,1	41,7	41,3	40,9	40,4	40	39,6	39,2	38,7
46,3	45,9	45,4	45	44,6	44,1	43,7	43,4	43	42,5	42,1	41,6	41,2	40,8
48,3	47,9	47,4	47	46,6	46,2	45,8	45,4	45	44,6	44,1	43,6	43,3	42,9
50,3	49,9	49,4	49	48,6	48,2	47,8	47,4	47	46,6	46,1	45,7	45,3	44,9
52,2	51,9	51,4	51	50,6	50,2	49,8	49,4	49	48,6	48,1	47,7	47,3	47
54,2	53,8	53,4	53	52,6	52,2	51,8	51,4	51	50,6	50,1	49,8	49,4	49
56,2	55,8	55,4	55	54,6	54,2	53,8	53,4	53	52,6	52,2	51,8	51,4	51
58,2	57,8	57,4	57	56,6	56,2	55,8	55,4	55	54,6	54,2	53,8	53,4	53
60,2	59,8	59,4	59	58,6	58,2	57,8	57,4	57	56,6	56,2	55,8	55,4	55
62,2	61,8	61,4	61	60,6	60,2	59,8	59,4	59	58,6	58,2	57,8	57,4	57
64,2	63,8	63,4	63	62,6	62,2	61,8	61,4	61	60,7	60,3	59,8	59,4	59
66,2	65,8	65,4	65	64,6	64,2	63,8	63,5	63	62,7	62,3	61,9	61,5	61,1
68,2	67,8	67,4	67	66,6	66,2	65,8	65,5	65,1	64,7	64,3	63,9	63,5	63,1
70,2	69,8	69,4	69	68,6	68,2	67,8	67,5	67,1	66,7	66,3	65,9	65,5	65,1
72,2	71,8	71,4	71	70,6	70,2	69,8	69,5	69,1	68,7	68,3	67,9	67,5	67,1
74,1	73,8	73,4	73	72,6	72,2	71,8	71,5	71,1	70,7	70,3	70	69,6	69,2
76,1	75,8	75,4	75	74,6	74,2	73,8	73,5	73,1	72,7	72,3	72	71,6	71,2
78,1	77,8	77,4	77	76,6	76,2	75,8	75,5	75,1	74,7	74,3	74	73,6	73,2
80,1	79,8	79,4	79	78,6	78,2	77,9	77,5	77,1	76,8	76,4	76	75,6	75,3
82,1	81,8	81,4	81	80,6	80,2	79,9	79,5	79,1	78,7	78,4	78	77,6	77,3
84,1	83,8	83,4	83	82,6	82,2	81,9	81,6	81,2	80,8	80,4	80,1	79,7	79,3
86	85,7	85,4	85	84,6	84,2	83,9	83,6	83,2	82,8	82,4	82,1	81,7	81,3
88	87,7	87,4	87	86,6	86,2	85,9	85,6	85,2	84,8	84,4	84,1	83,7	83,4
90	89,7	89,3	89	88,6	88,2	87,9	87,6	87,2	86,9	86,5	86,1	85,7	85,4
92	91,7	91,3	91	90,7	90,3	89,9	89,6	89,2	88,9	88,6	88,3	87,9	87,5
94	93,7	93,3	93	92,7	92,4	92	91,7	91,3	91	90,7	90,4	90	89,7
95,9	95,6	95,3	95	94,7	94,4	94	93,7	93,4	93,1	92,8	92,4	92,1	91,8
97,9	97,6	97,3	97	96,7	96,4	96,1	95,8	95,5	95,2	94,9	94,6	94,3	93,9
99,8	99,5	99,3	99	98,7	98,5	98,2	97,9	97,6	97,3	97	96,7	96,4	96,1
			100	99,7	99,5	99,2	98,9	98,6	98,4	98,1	97,8	97,5	97,2

Soll also z. B. aus 85procentigem Spiritus 35procentiger Branntwein hergestellt werden, so würden 100 Liter des ersteren mit 148,01 Liter Wasser zu verdünnen sein. Dieselbe Tabelle kann auch dazu dienen, die Menge eines schwächeren Weingeistes zu ermitteln, welche nöthig ist, um durch Zusatz zu einem stärkeren ein Gemisch zu bekommen, welches einen dazwischen liegenden verlangten Alkoholgehalt hat: die Menge des schwächeren Weingeistes ist gleich dem Produkte aus dem Alkoholgehalte des herzustellenden Weingeistes in die Wassermenge, welche die Verdünnung des starken Weingeistes zu Weingeist von der herzustellenden Stärke erfordert, dividirt durch das Produkt aus dem Alkoholgehalte des schwachen Weingeistes in die Wassermenge, welche die Verdünnung des herzustellenden Weingeistes zu dem schwachen erfordert. Wird z. B. verlangt, daß aus 1 Liter 85procentigem Weingeiste mittelst 20procentigem 55procentiger hergestellt werde, so findet man die Menge des 20procentigen auf folgende Weise: Zur Verdünnung von 100 Maß 85procentigen Weingeistes auf 55procentigen sind 57,90 Liter Wasser, und zur Verdünnung von 100 Maß 55procentigen auf 20procentigen 175,96 Liter Wasser erforderlich; die gesuchte Menge des 20procentigen ist $= \frac{55 \times 57,90}{20 \times 175,96} = \frac{3184,5}{3519,2} = 0,90489$, zur Verdünnung von 100 Litern würde also die 100fache Menge erforderlich sein, d. i. 90,489 Liter.

§. 64. **Derivate und Zersetzungsprodukte des Aethylalkohols.** Diese sind außerordentlich zahlreich, doch müssen wir uns hier darauf beschränken, nur die wichtigsten kurz zu berühren. Werden bei Abschluß der Luft Alkoholdämpfe durch ein glühendes mit Bimsteinstücken gefülltes Rohr geleitet, so entstehen verschiedene Zersetzungsprodukte, je nach der Temperatur: Kohlenoxyd, Sumpfgas, Aethylen, Aldehyd, Essigsäure, Benzol, Phenol, Naphthalin ꝛc. In Berührung mit Sauerstoff oder atmosphärischer Luft oxydirt sich der Alkohol nur unmerklich, die Oxydation erfolgt aber mehr oder minder beschleunigt, wenn Platinmohr oder organische Fermente (siehe Essigsäure) zugegen sind, indem sich Aldehyd, Essigsäure, Acetal und Ameisensäure bilden. Dieselben Oxydationsprodukte erhält man auch durch Einwirkung von Oxydationsgemischen, wie Braunstein und Schwefelsäure, chromsaures Kalium und Schwefelsäure ꝛc. Noch zahlreicher sind die durch Einwirkung von Salpetersäure entstehenden Produkte.

Durch Einwirkung von Salzsäure auf Alkohol, sowie von Chlor auf Aethylwasserstoff erhält man das Chloräthyl, $C_2 H_5 Cl$, eine farblose sehr leicht bewegliche Flüssigkeit von 0,874 spec. Gew., die bei 12° siedet, also bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig ist; es löst sich in 24 Theilen Wasser und verbrennt mit grüngesäumter Flamme. Beim Erhitzen mit Wasser oder alkoholischer Kalilauge zerfällt es in Salzsäure resp. Chlorkalium und Alkohol. Mit Chlor behandelt liefert das Chloraethyl eine Reihe von Substitutionsprodukten, indem immer mehr Wasserstoff durch Chlor ersetzt wird; das letzte Glied dieser Reihe ist der Drei-

fach-Chlorkohlenstoff $C_2 Cl_6$. Das Jodäthyl interessirt als Hülfsmaterial zur Darstellung mancher anderer Aethylverbindungen; es wird dargestellt, indem man Jodwasserstoffsäure in deren Entstehungsmomente, nämlich durch Zersetzung von Jodphosphor, auf Alkohol einwirken läßt: man übergießt 1 Theil rothen Phosphor mit 5 Theilen absolutem Alkohol, fügt, indem man das Gemisch abkühlt, allmälig 10 Theile Jod hinzu und destillirt aus dem Wasserbade; das Destillat wird mit Natronlauge gereinigt. Das Jodäthyl ist eine leicht bewegliche, ätherartig und zugleich etwas lauchartig riechende Flüssigkeit von 1,975 spec. Gew., siedet bei 72°, ist in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich, und wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt. Vermöge der Geneigtheit des Jodaethyls sich zu zersetzen, dient es als Hülfsmittel, um Verbindungen zu erzeugen, in welchen Wasserstoff durch Aethyl substituirt ist. Das Cyanäthyl erhält man durch Destillation eines Gemisches von Cyankalium mit äthylschwefelsaurem Kalium oder von propionsaurem Ammonium mit Phosphorsäure-Anhydrid; es ist also das Cyanäthyl, $C_2 H_5 . CN$, identisch mit dem Propionitril. In correspondirender Weise wiederholt sich die Uebereinstimmung zwischen den Nitrilen der Fettsäuren und den Cyanverbindungen der Alkoholradikale, so daß also z. B. Acetonitril und Cyanäthyl dieselbe Verbindung sind. Das Cyanäthyl ist eine farblose angenehm riechende Flüssigkeit von 0,787 spec. Gew. und 98° Siedepunkt. Durch Behandlung mit Kalilauge bildet sich Ammoniak und propionsaures Kalium. Dies erinnert an die Cyanwasserstoffsäure, welche mit Alkalien gekocht Ammoniak und ameisensaures Alkali bildet und daher als das Nitril der Ameisensäure angesehen werden kann. — Kalium und Natrium lösen sich unter Wasserstoffentwickelung in Alkohol auf, indem krystallinisches Kalium- resp. Natriumäthylat entsteht, Verbindungen, die als Alkohol anzusehen sind, in dem ein Wasserstoffatom durch das betreffende Metall ersetzt ist; mit Wasser zerfallen sie in Alkohol und das entsprechende Hydroxyd. — Mit Schwefelsäure giebt der Alkohol je nach den Mengenverhältnissen und der Temperatur Aether, Aethylen oder Aethylschwefelsäure, von denen der erstere nähere Erwähnung verdient.

§. 65. Aethyläther $(C_2 H_5)^2 O$, Aethyloxyd, Schwefeläther. Derselbe bildet sich bei der Behandlung von Alkohol mit Schwefelsäure (daher der letztere Name), Phosphorsäure, wasserfreiem Zinkchlorür, auch durch Zersetzung von Natriumäthylat mit Jodäthyl. Am leichtesten wird er aus Schwefelsäure und Alkohol dargestellt: Ein Gemisch von 9 Theilen Schwefelsäure mit 5 Theilen 85- bis 90procentigem Alkohol wird in einer mit guter Kühlvorrichtung versehenen tubulirten Retorte der Destillation unterworfen. Dabei ist zu bemerken, daß mit derselben Menge Schwefelsäure nach und nach eine große Menge Alkohol in Aether und Wasser zersetzt werden kann, indem man zu dem siedenden Gemische fortwährend so viel Alkohol zufließen läßt, als Flüssigkeit abdestillirt. Die Temperatur der siedenden Flüssigkeit muß möglichst auf 140° erhalten werden, was man an einem in dieselbe eingesenkten Thermometer erkennt. Wenn ungefähr sechsmal so viel Weingeist nachgeflossen ist, als

ursprünglich in dem Gemische war, unterbricht man die Operation, weil dann durch die Nebenprodukte, welche sich bildeten, die ätherbildende Kraft der Schwefelsäure so geschwächt ist, daß viel unzersetzter Weingeist mit übergeht. Das Destillat enthält außer Aether das dem Alkohol beigemischt gewesene Wasser, außerdem aber mehr oder weniger unzersetzten Alkohol, häufig auch schweflige Säure, besonders dann, wenn durch zu langsames Zufließen von Alkohol nicht die Temperatur normal blieb, sondern viel über 140° stieg. Man schüttelt das Destillat mit alkalihaltigem Wasser, hebt den Aether von dem Wasser ab und rectificirt über Chlorcalcium oder gebranntem Kalk. — Bei der Aetherbildung haben wir zwei Vorgänge zu unterscheiden. Zuerst entstehen aus einem Molekül Alkohol und einem Molekül Schwefelsäure Wasser und Aethylschwefelsäure: $C_2 H_6 O + SO_4 H_2 = H_2 O + C_2 H_5 . O . SO_2 . OH$. Kommt dann ein zweites Molekül Alkohol hinzu, so setzt sich die Aethylschwefelsäure mit diesem in Aether und Schwefelsäure um.

Der reine Aether ist eine vollkommen neutrale, farblose, sehr leicht bewegliche Flüssigkeit, von charakteristischem durchdringendem Geruch und Geschmack; wegen seines niedrigen Siedepunktes, der bei 35,5° liegt, verdampft er schon bei der gewöhnlichen Temperatur lebhaft, und giebt wegen der Leichtentzündlichkeit, wodurch er sich zugleich auszeichnet, in abgeschlossenen Räumen verdampfend ein sehr gefährliches explosives Gasgemisch mit der atmosphärischen Luft. Sein spec. Gew. ist bei + 20° = 0,713, bei 0° = 0,736. Gleich dem Alkohol ist der Aether ein schlechter Elektricitätsleiter. 9 Theile Wasser lösen 1 Theil Aether auf (woran seine Reinheit, namentlich die Abwesenheit von Alkohol, erkannt werden kann), während 36 Gewichtstheile Aether nur 1 Theil Wasser lösen; beim Schütteln von Wasser mit Aether nimmt daher das Volumen des Wassers zu, dasjenige des Aethers ab; es bilden sich dabei zwei Schichten, deren obere mit Wasser gesättigter Aether, die untere mit Aether gesättigtes Wasser ist. Alkohol und Aether mischen sich in jedem Verhältnisse; eine solche Mischung, 2 Theile starken Weingeist und 1 Theil Aether enthaltend, sind die gewöhnlichen Hoffmannstropfen. Von der Löslichkeit oder Unlöslichkeit vieler fester und flüssiger Stoffe im Gegensatze zu dem Löslichkeitsverhalten derselben Stoffe in Wasser oder auch in Alkohol wird zum Zwecke der Trennung gemengter Substanzen und der Reindarstellung einzelner häufig Gebrauch gemacht. Reiner Aether löst $^1/_{80}$ Schwefel, $^1/_{17}$ Phosphor, viel reichlicher Brom und Jod, letztere beide jedoch nicht ohne gegenseitige chemische Einwirkung. Zu den in Aether löslichen Stoffen gehören besonders sauerstoffarme und sauerstofffreie organische Verbindungen: Fette, Harze, ätherische Oele ꝛc.; von unorganischen Verbindungen hauptsächlich manche Chlorverbindungen, z. B. Kupferchlorid und Kupferchlorür, Eisenchlorid und -chlorür, Platinchlorid ꝛc. Mit flüssiger Kohlensäure mischt er sich in allen Verhältnissen. Ammoniakgas löst er reichlich, von Cyangas sein fünffaches, von Kohlensäure sein doppeltes Volum. — Mit atmosphärischer Luft in Berührung oxydirt er sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam und wird dann sauer; von 200° an (wenn man ihn etwa auf einen so stark er-

hitzten Ziegelstein tropft) ist die Oxydation beschleunigt, mit einem schwachen bläulichen Lichtscheine und mit der Entwickelung eines starken Aldehydgeruches verbunden. Die Zersetzungsprodukte, welche er giebt, wenn die Dämpfe durch ein glühendes Rohr getrieben werden, sind reicher an Aethylen und ärmer an Sumpfgas, als die unter gleichen Bedingungen aus Alkohol entstehenden, weshalb er auch mit leuchtender Flamme brennt. — Chlorgas wird vom Aether reichlich absorbirt und wirkt alsdann so energisch zersetzend, daß das Gemisch abgekühlt werden muß; schließlich kann aller Wasserstoff substituirt werden, so daß die Verbindung $C_4\,Cl_{10}\,O$ entsteht. — Mit concentrirter Schwefelsäure giebt der Aether Aethylschwefelsäure; mit Schwefelsäure-Anhydrid Schwefelsäure-Aethyläther, Aethionsäure, Isäthionsäure 2c.

§. 66. Mit Säuren bilden die Alkohole eigenthümliche Verbindungen, die als zusammengesetzte Aether bezeichnet werden; dabei tritt Wasser aus der Verbindung aus. Dieselben lassen sich den gewöhnlichen Salzen vergleichen, indem statt eines Metalls ein Alkoholradikal an die Stelle des Wasserstoffs der Säure tritt. Daher kann eine einbasische Säure nur eine Aetherart bilden, eine zweibasische dagegen zwei 2c. Die Aether mehrbasischer Säuren, in denen nicht aller Wasserstoff vertreten ist, werden Aethersäuren genannt. Durch Behandlung mit wässerigen Alkalien zerfallen die zusammengesetzten Aether in Alkohol und Säuren. Die Darstellung dieser Aetherarten geschieht entweder direct durch Einwirkung einer Säure auf den betreffenden Alkohol, oder durch Mitwirkung einer starken Mineralsäure, z. B. Schwefelsäure oder Salzsäure; bei einigen ist die Darstellung durch verschiedene Umstände erschwert. — Die zusammengesetzten Aether der organischen Säuren werden bei diesen berücksichtigt werden; hier sind nur wenige mit unorganischen Säuren anzuführen, wie der Salpetersäure-Aethyläther $C_2\,H_5\,.\,O\,.\,NO_2$, der Salpetrigsäure-Aethyläther (Aethylnitrit) $C_2\,H_5\,.\,NO_2$, der Schwefelsäure-Aethyläther $(C_2\,H_5\,.\,O)^2\,SO_2$. Die Aethylschwefelsäure $SO_2\begin{smallmatrix}\diagup O\,.\,C_2\,H_5\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}$ wurde schon bei der Darstellung des Aethers erwähnt. Ihre Darstellung geschieht auf dieselbe Weise wie die aller übrigen Aetherschwefelsäuren, weshalb wir sie kurz anführen. Ein Theil Weingeist und 2 Theile Schwefelsäure werden vorsichtig mit einander gemischt. Das erkaltete Gemisch wird mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryum gesättigt. Das dabei gebildete schwefelsaure Baryum wird abfiltrirt, und aus der so erhaltenen Lösung von äthylschwefelsaurem Baryum das Baryum durch Schwefelsäure gefällt. Die so erhaltene freie Säure läßt sich nur im Vacuum concentriren. Will man ein anderes Salz der Säure, z. B. das Kaliumsalz erhalten, so zersetzt man die Lösung des äthylschwefelsauren Baryums durch schwefelsaures Kalium 2c.

§. 67. Von den übrigen Derivaten des Aethylalkohols verdienen noch folgende erwähnt zu werden:

Das Schwefeläthyl $(C_2\,H_5)^2\,S$ entsteht beim Einleiten von Chloräthyl in eine alkoholische Lösung von Einfach-Schwefelkalium; es

ist eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit von sehr unangenehmem Geruch, 0,825 spec. Gew. und 91° Siedepunkt. Das Zweifach-Schwefeläthyl (Schwefeldiäthyl) $(C_2 H_5)^2 S_2$ erhält man auf dieselbe Weise aus Zweifach-Schwefelkalium; farblose, ölige, bei 151° siedende Flüssigkeit. Das Aethylsulfhydrat (Merkaptan) $C_2 H_6 S = C_2 H_5 . SH$, ist als die Schwefelwasserstoffverbindung des Aethyls anzusehen. Es stellt eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von 0,831 spec. Gew., 36° Siedep. und höchst unangenehmem Geruche dar. Aehnliche Verbindungen geben Selen und Tellur.

Das Aethylamin $C_2 H_5 NH_2$ erhält man am reinsten durch Destillation von Cyansäure oder Cyanursäure-Aether mit Kali; es ist dünnflüssig, siedet bei 18°, riecht ganz wie Ammoniak, brennt mit bläulicher Flamme und ist stark basisch. Aehnlich wie Ammoniak fällt es Metallsalze, löst aber wie Kali das gefällte Thonerdehydrat auf. Das Di- und Triäthylamin verhalten sich den entsprechenden Methylverbindungen ähnlich. — Die Verbindungen des Aethyls mit den Metallen, mit Arsen, Phosphor &c. haben für uns kein Interesse.

§. 68. Die übrigen hierher gehörenden Alkohole. Dem Aethylalkohol zunächst steht der Propylalkohol $C_3 H_8 O$, von dem zwei isomere Modificationen existiren. Der normale Propylalkohol ist im Fuselöl enthalten und wird aus diesem dargestellt. Von seinen Derivaten ist das dem Trimethylamin isomere Propylamin zu erwähnen, eine wasserhelle bei 49—50° siedende stark basische Flüssigkeit von stark ammoniakalischem Geruche.

Von den Amylalkoholen ist der bekannteste der bei der Gährung sich bildende sogenannte Gährungs-Amylalkohol $(C_5 H_{12} O)$. Er ist der Hauptbestandtheil des Kartoffelbranntweinfusels. Wegen seines höheren Siedepunktes (130—131°) ist er in dem minder flüchtigen Theile des Destillates der Branntweinmaische, also z. B. in dem Inhalte des Lutterkastens am Brennapparate relativ reichlicher enthalten, so daß er sich aus diesem Theile des Destillates in öligen Tropfen abscheidet. Aus Kohlen, welche zur Entfuselung von Branntwein gedient haben, läßt er sich gleichfalls abdestilliren. Das rohe Fuselöl reinigt man, indem man es mit Wasser schüttelt, darauf über kohlensaurem Natrium destillirt, zuletzt über Chlorcalcium rectificirt und den bei der angegebenen Temperatur übergehenden Theil gesondert auffängt. Der Amylalkohol ist eine farblose Flüssigkeit von 0,825 spec. Gew., in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich, riecht unangenehm betäubend und bewirkt eingeathmet Kratzen im Schlunde. Man schreibt ihm einen großen Theil der schädlichen Wirkungen zu, die der Genuß von nicht entfuselten schlechten Branntwein zur Folge hat. An der Luft oxydirt er sich langsam, durch Vermittelung von Platinmohr ziemlich schnell zu Baldriansäure. Seine Derivate erinnern ganz an die entsprechenden Aethylverbindungen.

Der Caprolalkohol (Hexylalkohol) $C_6 H_{14} O$, sowie der Oenanthylalkohol (Heptylalkohol) $C_7 H_{16} O$, sind im Fuselöl der Weintreber enthalten, werden aber am besten aus den betreffenden Kohlenwasser-

stoffen des Petroleums dargestellt. — Ein Octylalkohol (Caprylalkohol) ist als Essigsäure-Aether in dem flüchtigen Oele von Heracleum spondylium enthalten, ein anderer entsteht bei der Destillation von Ricinusöl mit Alkalihydrat. — Der Cetylalkohol (Aethal) $C_{16} H_{34} O$ bildet als Palmitinsäure-Aether den Hauptbestandtheil des Wallraths. — Im chinesischen Wachs, von einigen Bäumen Chinas herrührend, aus welchen es nach dem Stiche einer Coccusart ausschwitzt, ist der Cerylalkohol $C_{27} H_{56} O$ als Cerotinsäure-Aether enthalten. — Der Myricylalkohol $C_{30} H_{62} O$ kommt als Palmitinsäure-Aether im Bienenwachs vor und wird aus diesem, ebenso wie die eben genannten Alkohole aus den betreffenden Aethern, durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge gewonnen.

3. Säuren der Reihe $C_n H_{2n} O_2$ (Fettsäuren).

§. 69. Bevor wir zur Betrachtung der einzelnen hierhergehörigen Säuren übergehen, wird es angemessen sein, einige Bemerkungen über organische Säuren im Allgemeinen vorauf zu schicken. — Die Zahl der in der Natur vorkommenden organischen Säuren ist eine ziemlich große, weit größer aber ist die Zahl der künstlich dargestellten. Unser Interesse nehmen vor allen die ersteren in Anspruch, deren Gegenwart in den Pflanzensäften sich uns schon durch den Geschmack, sowie durch die Reaction gegen Lakmuspapier zu erkennen giebt. Die meisten Pflanzensäfte reagiren sauer, eine neutrale Reaction zeigt sich selten, noch seltener eine alkalische. Zu den neutral reagirenden Pflanzensäften gehören u. a. alle diejenigen, welche Rohrzucker enthalten, denn dieser scheint sich mit der Gegenwart einer freien Säure nicht zu vertragen. Leicht unterliegt man bei dieser Prüfung einer Täuschung, wenn man nämlich das Lakmuspapier mit dem Pflanzensafte in Berührung bringt, nachdem die atmosphärische Luft auf ihn einzuwirken Gelegenheit gehabt hatte; auch vollkommen neutrale Pflanzensäfte erleiden unter dem Einflusse des atmosphärischen Sauerstoffs sehr rasch eine Veränderung, wodurch sie eine saure Beschaffenheit annehmen. Vergleichen wir in Bezug auf das Vorhandensein und die Menge der freien Säuren verschiedene Gewächse mit einander, oder bei einer und derselben Pflanze ihre verschiedenen Organe, oder einen bestimmten Pflanzentheil je nach der Lebensperiode, in welcher die Pflanze sich gerade befindet, und nach den äußeren Bedingungen, welchen sie unterworfen war, so zeigen sich Verschiedenheiten, welche nicht als nur zufällig angesehen werden können: wir gelangen zu der Einsicht, daß die neutrale Reaction der Pflanzensäfte im Gegensatz zu der mehr oder minder sauren Beschaffenheit derselben mit den gesammten Lebensverhältnissen des Pflanzenorganismus in genauem Zusammenhange steht. Wir sehen z. B. beim Keimen der Samen, beim Aufbrechen der Baumknospen, bei der Entwickelung von Blattorganen aus Wurzeln und Rhizomen, überhaupt bei allen denjenigen Vorgängen im Leben der Pflanze, welche mit einer Sauerstoffabsorption verbunden sind, Säuren auftreten,

wo solche vorher nicht vorhanden waren, oder die vorhandenen vermehrt. Umgekehrt vermindert sich die Säuremenge, wenn ein Pflanzentheil dem höchsten Ziele seiner Entwickelung näher entgegen geht. Bei manchen Pflanzensäften ist die saure Beschaffenheit so groß, daß sich die unmittelbare Wahrnehmung durch den Geschmack aufdrängt. Es sind dies namentlich die Säfte mancher fleischigen Früchte. An ihnen hat man daher auch zuerst Veranlassung gefunden, der Ursache dieser sauren Beschaffenheit näher nachzuforschen, und gelangte so zu der Entdeckung der Pflanzensäuren. An diese Entdeckung schloß sich die Wahrnehmung pflanzensaurer Salze an, von denen einzelne, z. B. der Weinstein, schon längst bekannt waren, ehe man ihre chemische Zusammensetzung kannte. Die organischen Säuren kommen also theils frei, theils an unorganische oder organische Basen gebunden in den Pflanzen vor. Solche Salze findet man zuweilen in den Zellen krystallinisch abgelagert, z. B. das oxalsaure Calcium, aber sie scheiden sich aus dem durch Auspressen des betreffenden Pflanzentheils gewonnenen Safte ab, nachdem derselbe bis zu einem gewissen Concentrationsgrade abgedampft war, z. B. das saure oxalsaure Kalium. In den meisten Fällen ist jedoch die Nachweisung und Darstellung einzelner Pflanzensäuren oder ihrer Salze mit größern Schwierigkeiten verbunden und erfordert die Anwendung weitläufiger Trennungsoperationen. Einzelne organische Säuren sind so allgemein durch die ganze Pflanzenwelt verbreitet, daß wir ihnen bei jeder genauen Analyse eines Pflanzensaftes zu begegnen erwarten dürfen. Dahin gehören namentlich die Oxalsäure, Weinsteinsäure, Citronensäure, Aepfelsäure und die Gerbsäure. Andere beschränken sich in ihrem Vorkommen nur auf gewisse Pflanzenfamilien und -Arten, z. B. die Chinasäure der Chinarinden, die Chelidonsäure des Schöllkrauts und anderer Papaveraceen. Außer in den Pflanzen kommen organische Säuren verschiedener Art als Bestandtheile des Thierkörpers oder seiner Secretionsprodukte vor. — Was die physiologische Bedeutung der Pflanzensäuren betrifft, so nahm man früher an, daß sie gewissermaßen als Uebergangsglieder zwischen der Kohlensäure und den kohlenstoffreicheren Pflanzenstoffen anzusehen seien. Aus verschiedenen Gründen ist aber diese Ansicht unhaltbar geworden. Neues Licht über diesen Gegenstand scheint eine von Emmerling für die Oxalsäure aufgefundene Thatsache zu verbreiten, wonach die Oxalsäure im Stande ist unorganische Salze, besonders salpetersaure, zu zersetzen, so daß die Salpetersäure frei wird und nun von der Pflanze zum Aufbau stickstoffhaltiger Substanzen benutzt werden kann. Wird diese Thatsache auch für andere Säuren nachgewiesen, so würde damit unsere Kenntniß von der Bedeutung organischer Säuren für den Lebensproceß der Pflanzen sehr gefördert werden.

§. 70. Was nun die chemische Constitution der organischen Säuren betrifft, so können wir dieselben, ähnlich wie die unorganischen Säuren, ansehen als die Hydroxylverbindungen gewisser Radicale, und es wird von der Werthigkeit dieser letzteren abhängen, wie viel Gruppen OH mit demselben verbunden sind, ob also die Säure ein- oder mehrbasisch ist. So z. B. würde in der Essigsäure das einwerthige Radical C_2H_3O

anzunehmen sein, ihre Formel würde daher sein $C_2\,H_3\,O\,.\,HO$. Nach der Entstehungsweise der Säuren durch Oxydation der Alkohole, wobei der Atomcomplex $CH_2\,.\,OH$ sich in die Gruppe $CO\,.\,OH$ verwandelt, ist es gerechtfertigter, sie als Verbindungen dieser Gruppe, die als Carboxyl bezeichnet wird, mit Kohlenwasserstoffen (mit Ausnahme der Ameisensäure, welche die Wasserstoffverbindung des Carboxyls ist) anzusehen. Aus der in einer Säure enthaltenen Anzahl von Carboxylgruppen ergiebt sich leicht die Basicität der Säure. Der nicht zum Carboxyl gehörende Wasserstoff kann durch einwerthige Elemente oder Radicale vertreten werden. Durch Ersetzung des Carboxylwasserstoffs durch Metalle entstehen die Salze (tritt an die Stelle des Wasserstoffs ein Alkoholradical, so entsteht ein zusammengesetzter Aether). — Die Alkohole gehen bei der Oxydation nicht direct in Säuren über, sondern zuerst in die später zu erwähnenden Aldehyde, aus denen erst durch weitere Oxydation die Säuren entstehen. Von einem Kohlenwasserstoff, welcher mehrere isomere Alkohole bilden kann, sind eben so viele isomere Säuren möglich.

Die meisten organischen Säuren sind bei gewöhnlicher Temperatur fest und krystallisirbar, einige selbst noch bei 0^0 flüssig oder syrupsartig. Der Schmelzpunkt der festen Säuren liegt in der Regel unter derjenigen Temperatur, bei welcher sie sich zersetzen; sehr viele lassen sich auch unzersetzt verflüchtigen. Diese Eigenschaft vermindert sich mit der größern Zahl der Elementaratome und mit Vermehrung des Sauerstoffs. Aus dem letzteren Grunde sind gerade die meisten eigentlichen Pflanzensäuren nicht unzersetzt verdampfbar, sondern liefern beim Erhitzen verschiedene Zersetzungsprodukte, unter welchen gewöhnlich mehrere neue Säuren sich befinden.

In ihrem Verhalten gegen Basen bieten die organischen Säuren die größte Mannigfaltigkeit dar, von denjenigen, welche mit starken Mineralsäuren wetteifern, bis zu andern Abtheilungen organischer Stoffe herunter, welche kaum mit einigen starken Basen Verbindungen einzugehen fähig sind. Bei jenen markirt sich der saure Charakter auch durch den Geschmack, durch die Reaction gegen Lakmuspapier und, wenn sie flüchtig sind, zugleich durch den Geruch. Nur in so fern unterscheiden sie sich von den stärkeren Mineralsäuren, als sie nicht wie diese die thierische Haut und andere organische Stoffe angreifen, wie dies auch schon nach dem Vorkommen ihrer häufig sehr concentrirten Lösung in der lebenden Pflanzenzelle nicht anders zu erwarten steht. In technischer Beziehung ist dieses Verhalten von großer Wichtigkeit, besonders in der Zeug-Färberei und -Druckerei, wo es nicht selten darauf ankommt, Metalloxyde durch starke Säuren aufzulösen und von der Faser des Zeugs zu entfernen, ohne daß diese selbst angegriffen wird, wie es durch starke Mineralsäuren geschehen würde.

Gegen zersetzende Einwirkungen verhalten sich die organischen Säuren ähnlich wie alle übrigen organischen Verbindungen: Erwärmung bewirkt gewöhnlich zunächst, sofern die Säure bei dieser Temperatur nicht flüchtig ist, eine Abscheidung von Wasser, wobei sich oft die Anhydride bilden, so wird z. B. aus der Bernsteinsäure, $C_4\,H_6\,O_4$, das Anhydrid der-

selben $C_4 H_4 O_3$ ꝛc. Bei stärkerer Erhitzung, theils für sich, theils mit fixen Alkalien, erleiden die nichtflüchtigen Säuren (die flüchtigen, wenn ihre Dämpfe durch ein entsprechend stark erhitztes Rohr hindurch geleitet werden) eine Zersetzung, deren Produkte häufig einfacher sind, als sie sonst aus der trocknen Destillation organischer Stoffe hervorgehen. Unter den Zersetzungsprodukten befindet sich neben Kohlensäure und Wasser eine neugebildete bald neutrale bald saure organische Verbindung. Aus den mehrbasischen Säuren entstehen auf diese Weise die Brenz- oder Pyrosäuren, deren Basicität immer geringer ist als diejenige der Säure, aus welcher sie entstanden. Die Salze organischer Säuren verhalten sich bei der trocknen Destillation verschieden: die meisten zerfallen, indem Kohle und kohlensaures Salz zurückbleibt, entweder in Kohlensäure, Wasser und einen acetonartigen (s. später), überhaupt einfacher zusammengesetzten Körper, oder die Zersetzungsprodukte sind, namentlich bei rasch-steigender Hitze, mannigfaltiger, darunter Kohlensäure, Kohlenoxydgas, Grubengas, brenzlich-ätherische Oele ꝛc.

Durch Einwirkung von Chlor, Ammoniak, Salpetersäure ꝛc. auf organische Säuren entstehen dadurch, daß Cl, NH_2, NO_2 ꝛc. an Stelle des nicht durch Metalle vertretbaren Wasserstoffs tritt, neue Säuren, substituirte Säuren, Amidosäuren ꝛc., über die bei den betreffenden Verbindungen das Nöthige zu bemerken sein wird.

§. 71. Was nun die Darstellung der organischen Säuren betrifft, so lassen sich darüber keine allgemeinen Regeln geben, nur wenn dieselben schon fertig gebildet in der Natur vorkommen, können allgemeine Principien Anwendung finden. Dies gilt besonders von den in den Pflanzen vorkommenden Säuren, deren Nachweisung und Darstellung meistens auf der Herstellung unlöslicher Verbindungen beruht, welche dieselben mit Kalk oder Blei bilden. Es kommt dann also darauf an, zunächst aus dem Safte oder Extracte der zu untersuchenden Pflanze das Blei- oder Calciumsalz darzustellen, und aus diesen Salzen die Säure abzuscheiden. Das specielle Verfahren ist je nach den Eigenschaften der betreffenden Säure und nach den dieselbe begleitenden anderweitigen Verbindungen abzuändern. So werden z. B. manche Säuren durch neutrales, andere durch basisch essigsaures Blei, noch andere durch keins von beiden gefällt. Ebenso verhalten sich die Calciumsalze verschieden, indem einzelne aus der neutralen oder selbst freie Essigsäure enthaltenden Auflösung, andere nur wenn Ueberfluß von Kalk zugegen ist, gefällt werden. Bei einigen wird die Fällung durch Gegenwart von Salmiak verhindert, bei andern ist dies nicht der Fall. Die Abscheidung der Säure aus dem Bleisalze geschieht gewöhnlich durch Schwefelwasserstoffgas, welches durch das Wasser, worin das Bleisalz suspendirt ist, anhaltend hindurchgeleitet wird; es bildet sich Schwefelblei, welches unlöslich ist, und zugleich den Vortheil gewährt, daß es, ähnlich wie Kohle, färbende und andere Beimengungen, welche sich neben der frei gewordenen Säure in der Auflösung befinden, mechanisch bindet. Auch wird das Bleisalz häufig durch Schwefelsäure zerlegt, wobei sich unlösliches und durch Filtriren leicht zu trennendes schwefelsaures Blei bildet. Das

Calciumsalz wird gewöhnlich durch Schwefelsäure zerlegt, da der dabei sich bildende Gyps, wenn auch nicht unlöslich, so doch so schwer löslich ist, daß der Kalk auf diesem Wege beseitigt werden kann. Es versteht sich von selbst, daß bei der Anwendung von Schwefelsäure zur Zerlegung des Calcium- oder Bleisalzes dieselbe nicht im Ueberschuß angewandt werden darf, oder daß der etwaige in einzelnen Fällen sogar nothwendige Ueberschuß später wieder entfernt werden muß. Mehrere organische Säuren lassen sich erst dadurch vollständig reinigen, daß man, nachdem sie auf dem beschriebenen Wege in wässeriger Lösung gewonnen und von dem größten Theile der übrigen Bestandtheile des Pflanzensaftes befreit sind, krystallisirbare Salze derselben darstellt, aus welchen dann die Säure aufs neue durch essigsaures Blei gefällt, und aus der Bleiverbindung durch Schwefelwasserstoff abgeschieden wird. Häufig sind gerade die sauren Salze leichter krystallisirbar als die entsprechenden neutralen Verbindungen.

Die in diese Reihe gehörigen Säuren, deren allgemeine Formel in der Ueberschrift angegeben ist, sind alle einbasisch und stehen in der engsten Beziehung zu den bisher besprochenen Alkoholen, aus denen sie sich durch Oxydation bilden. Der Name „Fettsäuren" bezieht sich hauptsächlich auf die kohlenstoffreicheren Säuren dieser Reihe, welche den Hauptbestandtheil der meisten Fette bilden. Wir besprechen die einzelnen Säuren in derselben Reihenfolge wie die entsprechenden Alkohole.

Die Ameisensäure CH_2O_2.

§. 72. Sie wurde, nachdem man sie schon früher in den Ameisen vorhanden und aus ihnen durch Destillation derselben mit Wasser darstellbar kennen gelernt hatte, von Gehler als eine besondere Säure erkannt. Döbereiner wies zuerst nach, daß sie künstlich aus anderen organischen Substanzen gewonnen werden könne.

Das Vorkommen der Ameisensäure ist ein sehr mannigfaches; sie findet sich im Thier- und Pflanzenreiche. In letzterem kommt sie frei vor in den Brennhaaren der Brennnesseln, in den Früchten der Tamarinden und des Seifenbaums ꝛc., in den Nadeln der Kiefern und Fichten, besonders wenn diese schon längere Zeit gelegen hatten, so daß man annehmen kann, sie bilde sich in diesen durch eine Art Oxydationsproceß aus dem Terpentinöl, zumal da sich in älterem der Luft ausgesetzten Terpentinöl häufig Ameisensäure findet; in Bleigefäßen, in denen Terpentinöl aufbewahrt war, hat man sogar schon Krystalle von ameisensaurem Blei gefunden. Schulze fand sie in humosen Erdgemischen, also im Torf, Moder, Wald- und Ackererden, besonders wenn diese sich durch saure Beschaffenheit auszeichneten; auch läßt sich hieraus vielleicht ihr Vorkommen in einzelnen Mineralwässern (Brückenau, Weilbach, Marienbad ꝛc.) erklären. Ihre Gegenwart in den Ameisen, besonders in der großen Waldameise (Formica rufa) ist leicht nachzuweisen: diese Thiere riechen stark nach der nach ihnen benannten Säure, und bespritzen

einen ihnen feindlichen Gegenstand, z. B. einen in den Ameisenhaufen hineingehaltenen Stock, mit einer ziemlich concentrirten Lösung der Säure. Man glaubt die entzündlichen Wirkungen des Stichs anderer Insekten gleichfalls von Ameisensäure herleiten zu müssen. Außer in den Ameisen findet sie sich frei in den Processionsraupen, sowohl in dem Safte dieser Thiere als in den leicht zerbrechlichen Haaren und in den Fäces derselben. Ferner ist sie in manchen Secreten des menschlichen Körpers gefunden, im Schweiße, im Harn, in der Fleischflüssigkeit, im Blute 2c. nachgewiesen, ebenso in geringer Menge im Guano.

Darstellung. Seitdem man die künstliche Erzeugung der Ameisensäure aus andern organischen Körpern kennt, kann es nicht mehr für vortheilhaft gelten, sich zu ihrer Darstellung der Ameisen zu bedienen, welche man früher mit Wasser destillirte, um die mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigende Säure in verdünnter wässriger Lösung zu gewinnen, aus welcher sich durch Neutralisation mit Bleioxyd oder kohlensaurem Calcium, Abdampfen dieser Salzlösung und Zersetzung des Salzes mittelst einer stärkern Säure abgeschieden wurde. Die mehrfachen zur Darstellung der Ameisensäure vorgeschlagenen Methoden beruhen meistens auf der Oxydation verschiedener pflanzlicher Stoffe mittelst Braunstein und Schwefelsäure, Chromsäure oder übermangansaurem Kalium. Man erhält sie also z. B. durch Destillation von 1 Theil Stärke, Zucker oder Holzfaser mit einem Gemische von 2—4 Theilen Braunstein und eben so viel Schwefelsäure; oder nur mit gleichen Theilen Schwefelsäure und Wasser ohne Braunstein. Am einfachsten gewinnt man sie jetzt fast stets durch Destillation von krystallisirter Oxalsäure mit möglichst wasserfreiem Glycerin. Das zuerst unter Entweichung von Kohlensäure übergehende Produkt ist eine ziemlich schwach concentrirte Lösung von Ameisensäure; durch Zusatz von mehr Oxalsäure wird dann eine stärkere Säure erhalten. Um hieraus die concentrirte Säure zu erhalten, wird aus dem Destillat das Bleisalz hergestellt, dieses getrocknet und in eine lange weite Glasröhre gebracht, an deren in eine dünne Spitze ausgezogenes und nach unten gebogenes Ende eine Vorlage angepaßt ist. Das vordere Ende steht mit einem Chlorcalciumrohre und dieses mit einem Schwefelwasserstoffentwickelungsapparate in Verbindung. Das getrocknete Schwefelwasserstoffgas wirkt auf das ameisensaure Blei zersetzend; es bildet sich Schwefelblei und Ameisensäure, welche letztere durch gelindes Erwärmen der Röhre veranlaßt wird, in die Vorlage überzugehen. Man leitet darauf durch das Destillat trockenes Kohlensäuregas, um den Schwefelwasserstoff zu entfernen, und rectificirt die Flüssigkeit unter Beseitigung des zuerst übergehenden nach Schwefelwasserstoff riechenden Theiles.

§. 73. Die Entstehung der Ameisensäure aus andern Stoffen ist eine so mannigfaltige, daß sie als eines der am häufigsten auftretenden Zersetzungsprodukte organischer Substanzen gelten kann. Zum Kohlenoxyd steht sie in so naher Beziehung, daß man sie schon als das Hydrat desselben bezeichnet hat; wird Kalihydrat mit Kohlenoxyd längere Zeit auf 100° erwärmt, so bildet sich ameisensaures Kalium: $KOH + CO = CHO_2K$; auch durch Einwirkung von Kohlensäure auf Kalium kann

ameisensaures Kalium entstehen. In ähnlicher Weise wie die Kohlensäure als die höchste Oxydationsstufe des Kohlenstoffs theils bei Verbrennungen und andern Oxydationen organischer Stoffe, theils als eines der häufigsten durch Hitze, Gährung, Fäulniß ꝛc. hervorgebrachten Zersetzungsprodukte derselben auftritt, das Kohlenoxyd dagegen die unvollkommene Verbrennung des Kohlenstoffs bezeichnet; so entsteht die Ameisensäure aus sehr vielen organischen Stoffen durch einen gesammten Oxydationsproceß auf nassem Wege oder überhaupt unter Betheiligung von Wasserstoffverbindungen, wozu die angeführten Methoden ihrer Darstellung und die Art ihres Vorkommens in der Natur den besten Beleg geben. Andere Entstehungsweisen sind noch: durch Oxydation des Methylalkohols, durch Behandlung von Chloroform, Jodoform oder Bromoform und anderer Formylverbindungen (Formyl ist das in der Ameisensäure angenommene Radical) mit alkoholischer Kalilauge, bei der Zersetzung von Blausäure durch Kali oder verdünnte Säuren ꝛc.

Die concentrirteste Ameisensäure ist bei gewöhnlicher Temperatur farblos und dünnflüssig; spec. Gew. bei $0^0 = 1{,}223$; bei -1^0 erstarrt sie zu glänzenden Krystallblättern; bei mittlerem Luftdrucke siedet sie bei 99^0. Sie entwickelt an der Luft schwache Nebel, indem ihre Dämpfe Wassergas aus der Luft verdichten. Sie riecht scharf sauer, und wirkt auf die Haut gebracht stark ätzend. Der eigenthümlich saure Geruch und ein saurer Geschmack sind noch an der verdünnten Säure wahrzunehmen.

Die Dämpfe sowohl der concentrirtesten Säure, als eines Gemisches mit 2 Mol. Wasser lassen sich entzünden und brennen mit matter blauer Flamme. Durch oxydirende Mittel, z. B. Platinmohr in Berührung mit atmosphärischer Luft, durch Salpetersäure, die Oxyde der edlen Metalle ꝛc., wird die Ameisensäure in Kohlensäure und Wasser zerlegt; Schwefelsäure verwandelt sie in Kohlenoxyd und Wasser, Chlor in Kohlensäure und Salzsäure.

Die Ameisensäure läßt sich daran erkennen und unterscheidet sich namentlich dadurch von andern flüchtigen Säuren, mit welchen sie verwechselt werden könnte, z. B. Essigsäure, theils durch das oben erwähnte Verhalten gegen Schwefelsäure, theils dadurch, daß sie die Oxyde der edlen Metalle reducirt. Soll sie jedoch in einem Gemische entdeckt werden, indem man dasselbe, nachdem Schwefelsäure und etwas Wasser hinzugefügt ist, destillirt, so darf man nicht unbeachtet lassen, daß die bei dieser Destillation sich entwickelnde Ameisensäure erst durch Einwirkung der Schwefelsäure auf andere Substanzen oder auf bereits vorhandene Blausäure entstanden sein kann. Mit Silberoxyd oder Quecksilberoxyd erhitzt, scheidet sie aus diesen Oxyden das Metall regulinisch ab; aus salpetersaurem Silber wird das Metall (häufig als ein glänzender an die Glaswand sich anlegender Spiegel) leichter durch ameisensaures Natrium, als durch die freie Säure gefällt. Das ameisensaure Kalium mit überschüssigem Kalihydrat mäßig erhitzt, verwandelt sich unter Freiwerdung von Wasserstoffgas in oxalsaures Kalium.

§. 74. Verbindungen der Ameisensäure. Die Ameisensäure gehört zu den stärkeren organischen Säuren; sie zersetzt kohlensaure Salze

und löst manche Metalle, z. B. Eisen und Zink, unter Wasserstoffentwickelung. Die Salze sind alle in Wasser löslich; die der Alkalien und alkalischen Erden entwickeln bei der trocknen Destillation Kohlenoxyd und Wasserstoff, indem durch Kohle etwas geschwärztes kohlensaures Salz zurückbleibt. Die Salze vieler Schwermetalle lassen beim Glühen reguliniches Metall zurück, während Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd entweichen. Besonders zu erwähnen ist das ameisensaure Ammonium $CHO_2 . NH_4$; wird dasselbe allmälig erhitzt, so schmilzt es bei über 100^0 unter Freiwerden von etwas Ammoniak, bei 180^0 zerfällt es in Wasser und Blausäure; $CHO_2 . NH_4 = CNH + 2 H_2 O$.

Die den Salzen analog constituirten zusammengesetzten Aether der Ameisensäure zeichnen sich durch ihren angenehmen Geruch aus. Besonders zu erwähnen ist der Ameisensäureäthyläther $CHO_2 . C_2 H_5$, der unter dem Namen Rumessenz oder Rumäther zur Herstellung von künstlichem Rum benutzt wird. Man stellt ihn am einfachsten dar, indem man bei aufgerichtetem Kühler Glycerin mit Oxalsäure und Alkohol erhitzt und nach Aufhören der Kohlensäureentwickelung den gebildeten bei 55^0 siedenden Aether abdestillirt.

Die Essigsäure, $C_2 H_4 O_2 = CH_3 . CO . OH$.

§. 75. Der allgemein und schon seit den ältesten Zeiten bekannte Essig ist eine durch Wasser stark verdünnte Essigsäure, welcher noch verschiedene zufällige Nebenbestandtheile beigemischt sein können. Was ihr Vorkommen betrifft, so findet sie sich in den Säften verschiedener Pflanzen theils frei, theils gebunden, und kann in diesen im ersten Falle durch Destillation mit Wasser, im anderen durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure nachgewiesen werden. Im thierischen Körper ist sie ebenfalls vorhanden, namentlich im Gemenge mit mehreren anderen Säuren im Safte des Muskelfleisches. Die Analogie, welche zwischen dem Verwesungsproceß organischer Substanzen und der trocknen Destillation, wenigstens in den durch beiderlei Vorgänge hervorgebrachten Produkten, besteht, läßt vermuthen, daß Essigsäure in Braunkohlen, Torf- und Moderarten, in den Ackererden und anderen humushaltigen Gemengen enthalten sei.

Die Darstellung der concentrirtesten Essigsäure beruht auf der Zersetzung essigsaurer Salze mittelst Schwefelsäure oder saurem schwefelsaurem Kalium. Das essigsaure Salz (gewöhnlich nimmt man essigsaures Natrium oder essigsaures Blei) wird zuvor bei gelinder Wärme sorgfältig entwässert, darauf pulverisirt, mit seinem gleichen Gewichte englischer Schwefelsäure oder fein gepulverten sauren schwefelsauren Kaliums innig gemengt und das Gemenge einer langsamen Destillation unterworfen. — Die Gewinnung des Essigs oder stärkerer Gemische von Essigsäure mit Wasser geht aus der zweifachen Art der Entstehung der Essigsäure hervor; nämlich einmal durch trockene Destillation verschiedener

organischer Stoffe entweder mit oder ohne gleichzeitige Anwendung oxydirend wirkender Substanzen, oder durch Oxydation von Alkohol. Was die erstere Art der Bildung der Essigsäure betrifft, so bildet sie sich bei der Fäulniß vieler organischer Körper, besonders eiweißhaltiger Substanzen, auch wenn diese mit Oxydationsgemischen, wie Schwefelsäure und Braunstein, Chromsäure, Salpetersäure ꝛc. erhitzt werden, ebenso, wenn Zucker mit Kalilauge erhitzt wird. Werden gewisse Säuren, z. B. Weinsäure, Citronensäure ꝛc. mit Natronkalk gelinde erhitzt, so entstehen essigsaure und oxalsaure Salze. Natriummethyl giebt mit Kohlensäure essigsaures Natrium. Vorzugsweise aber ist es die auf trocknem Wege bewirkte Oxydation oder unvollkommene Verbrennung, und namentlich der Proceß der trocknen Destillation, wobei die meisten nichtflüchtigen organischen Stoffe Essigsäure als eines der Zersetzungs- oder Oxydationsprodukte liefern. Der Proceß der trocknen Destillation geschieht im Großen am häufigsten und umfangreichsten zum Zweck der Darstellung von Holzkohle. Wird diese Operation der Holzverkohlung so vorgenommen, daß die aus dem erhitzten Holze entweichenden Dämpfe sich in besonderen Kanälen oder Räumen zu verdichten Gelegenheit finden, so erhält man ein Destillat, welches sich in eine ölige und eine wässrige Flüssigkeit sondert. Die letztere ist der sogenannte r o h e H o l z e s s i g, d. i. Wasser, welches Essigsäure und verschiedene brenzliche Stoffe (Kreosot ꝛc.) aufgelöst enthält. Dieser Holzessig ist gewöhnlich nur Nebenprodukt, zuweilen aber wird absichtlich zu seiner Gewinnung die Verkohlung des Holzes vorgenommen, und alsdann die zweckentsprechendste Einrichtung in Anwendung gebracht. Man benutzt ihn theils in rohem Zustande, theils wird er noch einer besonderen Reinigung unterworfen, bei welcher es auf größere Concentration der Essigsäure und auf Entfernung der brenzlichen Beimengungen ankommt. Die Reinigung des rohen Holzessigs geschieht, indem man denselben zunächst so lange der Destillation unterwirft, als das Destillat frei von färbenden Beimengungen ist. In dem Rückstande bleiben die meisten der brandharzigen Stoffe, das Destillat ist aber bei weitem noch nicht frei von brenzlichen Beimengungen. Um diese zu beseitigen, sättigt man den destillirten Holzessig mit Kalkbrei oder mit kohlensaurem Calcium, dampft die so gewonnene Auflösung des Calciumsalzes ab, erhitzt den Rückstand in einem gußeisernen Kessel bis zur Verflüchtigung oder Verkohlung der brenzlichen Stoffe, löst ihn wieder in Wasser und destillirt das mit der nöthigen Menge Schwefelsäure versetzte Gemisch, bis die wässrige Essigsäure übergegangen ist. Statt mit Kalk sättigt man auch wohl das Rohprodukt mit Soda. Noch vollständiger gelingt die Reinigung durch das von M o l l e r a t vorgeschlagene Verfahren, wonach man die Auflösung des zuerst gewonnenen essigsauren Calciums mit Glaubersalzlösung vermischt, das vom entstandenen Gyps durch Filtration getrennte essigsaure Natrium abdampft, bis zur Zerstörung der brenzlichen Stoffe erhitzt, und durch Wiederauflösen und Umkrystallisiren reinigt, worauf es zuletzt mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen wird. Das hierbei gewonnene schwefelsaure Natrium kann zur Zersetzung immer neuer Portionen von essigsaurem

Calcium benutzt werden. — Die Darstellung des reinen Essigs aus Holzessig finden wir übrigens nur wenig betrieben, da derselbe aus Alkohol sich weit billiger herstellen läßt, und da der dabei als Nebenprodukt gewonnene Methylalkohol nur wenig Anwendung findet (hauptsächlich nur zur Darstellung einzelner Anilinfarben). In England aber, wo die Spiritussteuer weit höher ist als bei uns, wird die aus Holzessig gewonnene Essigsäure sowie der Methylalkohol weit mehr benutzt. Mehr Anwendung findet der rohe Holzessig, der zum Conserviren von Holz, thierischen Häuten, Fleisch (künstliche Räucherung) ꝛc. benutzt wird.

§. 76. Der gewöhnliche Essig wird aus Branntwein, Wein, Bier, Cider, überhaupt aus den durch alkoholische Gährung gewonnenen weingeistigen Gemischen bereitet. Diese Bereitung beruht auf einer wirklichen Oxydation des Alkohols, und geschieht durch einen Proceß, welcher gewöhnlich den nicht passenden Namen Essiggährung führt. Es ist dies nämlich durchaus kein eigentlicher Gährungsproceß, d. h. ein mit Entwickelung von Gasarten verbundener Akt der Entmischung, sondern ein reiner Oxydationsproceß des Alkohols. Diese Oxydation kann auch ohne alle Mitwirkung anderweitiger organischer Stoffe bewirkt werden, namentlich durch Platinmohr, d. i. metallisches Platin in demjenigen äußerst fein vertheilten Zustande, wie man es u. a. erhält, wenn man die wässrige Lösung von 4 Theilen Platinchlorid, 10 bis 12 Theilen krystallisirten kohlensauren Natriums und 1 Theil Traubenzucker so lange auf 100° erwärmt, bis nach etwa 1/2 Stunde alles Platin als schwarzer Niederschlag gefällt ist. Derselbe stellt, nachdem er mit Wasser ausgewaschen und getrocknet ist, ein zartes schwarzes Pulver dar, nimmt aber durch starkes Glühen in Folge einer gewissen Zusammensinterung seiner Theile das mehr graue Ansehen des Platinschwammes an, und wird sogar unter dem Polirstahle metallglänzend. Wir erinnern uns aus der unorganischen Chemie, daß das Platin im compacten Zustande als Blech oder Draht, wenn nur seine Oberfläche vollkommen rein ist, noch mehr in der porösen Form als Platinschwamm, die chemische Vereinigung des Wasserstoffs und anderer brennbarer Gase mit dem Sauerstoff veranlaßt. Auch kann es die Oxydation mancher anderer Körper bewirken, z. B. der schwefligen Säure, welche mit sauerstoffhaltiger Luft gemengt in Berührung mit erwärmtem Platinschwamm zu Schwefelsäure wird. Soll das Platin aber die Oxydation des Alkohols veranlassen, so muß es diesem und dem damit in Berührung gebrachten Sauerstoffgase eine noch größere Oberfläche darbieten, es muß sich in dem Zustande der feinen Zertheilung befinden, wie ihn der Platinmohr darstellt. Befeuchtet man an der Luft Platinmohr mit Alkohol, so oxydirt sich dieser unter lebhaftem Funkensprühen und erleidet dabei eine vollständige Verbrennung. Wendet man aber einen wässrigen Weingeist an, so kann die Wärme sich nicht bis zu jener hohen Temperatur steigern: es verbreitet sich zuerst ein aldehydartiger Geruch, und alsbald bemerkt man den reinen Essigsäuregeruch. Durch eine geeignete Vorrichtung lassen sich nach und nach beliebige Mengen von Alkohol auf diesem Wege in Essigsäure umwandeln, ohne daß der Platinmohr seine Wirksamkeit verliert, oder auch nur die

geringste chemische Veränderung mit ihm vorgeht. Wir haben hier ein Beispiel reiner Contactwirkung, und müssen uns, was die Erklärung des Vorganges betrifft, damit begnügen, zu sagen: das Platin hebt an seiner reinen und sehr vergrößerten Oberfläche das Hinderniß auf, welches der Oxydation des Alkohols, wenn dieser nur mit Sauerstoff in Berührung ist, aus bisher noch unbekannten Gründen entgegensteht. Die Thatsache, daß das fein vertheilte Platin große Mengen Sauerstoffgas in seinen Zwischenräumen verdichtet, kann nicht als vollständig genügender Erklärungsgrund für seine Befähigung, die Uebertragung des Sauerstoffs an oxydirbare Körper zu vermitteln, angenommen werden. Die Ansicht, daß etwa ozonisirter Sauerstoff die Essigbildung bewirke, ist durch die Versuche von Ad. Mayer widerlegt, der nach lange andauernder Einleitung von ozonisirter Luft in Alkohol keine Spur von Essigsäure nachweisen konnte. — Als Döbereiner es versuchte, in etwas größerem Maßstabe mit Hülfe eines geeigneten Apparates auf diesem Wege Essig darzustellen, gelangte er zu dem Resultate, daß in einem 12 Cubikfuß Luft enthaltenden Kasten durch 6 Unzen Platinmohr täglich eine 1 Pfund absoluten Alkohol enthaltende Menge Branntwein in Essig umgewandelt werden kann. Zur Fabrikation von Essig im Großen aber eignet sich diese Methode aus praktischen Gründen nicht.

§. 77. Seitdem die Beobachtungen mit dem Platinmohr jeden Zweifel darüber beseitigt haben, daß Essigsäure durch einen bloßen Oxydationsproceß aus dem Alkohol hervorgehen könne, sind auch die Ansichten über den Vorgang bei der gewöhnlichen Essigbildung geläutert worden: auch hier, wo also gegohrene Flüssigkeiten als Material dienen, geschieht ihre Verwandlung in Essig nicht etwa, wie man früher glaubte, durch eine besondere Art der Zersetzung des Alkohols, sondern lediglich indem sich dieser auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs oxydirt, allerdings unter Mitwirkung (gleich näher zu besprechender) Sauerstoffüberträger. Es handelt sich also bei dieser Essigfabrikation darum, die Flüssigkeitsgemische, welche den Essig liefern sollen, denjenigen Bedingungen auszusetzen, wodurch der in ihnen enthaltene Alkohol jenen Oxydationsproceß am besten erleiden könne. Die Größe des Sauerstoffverbrauchs und das Gewichtsverhältniß der erzeugten Essigsäure zu dem verbrauchten Alkohol ergeben sich aus folgender Berechnung: der Alkohol ist zusammengesetzt nach der Formel $C_2\,H_6\,O$. Von 2 Atomen Sauerstoff, welche er aufnimmt, verbindet sich zunächst 1 Atom mit 2 Atomen Wasserstoff zu Wasser, welches ausgeschieden wird, indem die Verbindung $C_2\,H_4\,O$ übrig bleibt, also ein Alkohol minus 1 Mol. Wasserstoff, alkohol dehydrogenisatus oder abgekürzt Aldehyd (s. weiter unten). Das andere Atom Sauerstoff, welches zum Aldehyd hinzutritt, verwandelt dieses in Essigsäure: $C_2\,H_4\,O + O = C_2\,H_4\,O_2$. Ob aber in der That der Essigbildung immer die des Aldehyds vorausgeht, ist noch nicht mit Gewißheit festgestellt; soviel aber steht fest, daß sich stets Aldehyd erzeugt, wenn unter den sonst zur Essigsäurebildung erforderlichen Bedingungen eine nicht hinreichende Menge von Sauerstoff zugegen ist. Aus der Theorie der Umbildung des Alkohols in Essigsäure geht zugleich das

Gewichtsverhältniß hervor, in welchem die Menge der erzeugten Essigsäure zu dem Quantum des verbrauchten Alkohols steht: sie werden sich zu einander verhalten wie die Molekulargewichte der beiden Stoffe, d. i. wie 46 : 60; 100 Theile Alkohol liefern also 130,4 Theile Essigsäure.

Die Erfahrung hat seit den ältesten Zeiten gelehrt, daß alle durch den alkoholischen Gährungsproceß hervorgebrachte Flüssigkeiten, also z. B. die gewöhnlichen gegohrenen Getränke, als Wein, Bier, Meth, Cider ꝛc. unter gewissen Umständen fähig und geneigt sind, sich in Essig umzuwandeln. Es genügt, diese Flüssigkeiten in einem dem Zutritt der Luft zugänglichen Gefäße sich selbst zu überlassen; und der Proceß wird durch Wärme wesentlich begünstigt. Je nach dem Alkoholgehalte der Flüssigkeit kann auch der Essigsäuregehalt ein größerer werden, und der Essig wird zugleich, je nach der Beschaffenheit der übrigen Stoffe, welche den Alkohol begleiten, durch eigenthümlichen Geschmack, Farbe, verschiedenen Grad der Haltbarkeit ꝛc. sich auszeichnen. Wendet man statt der durch die Gährung unmittelbar gewonnenen Flüssigkeiten schwachen Branntwein oder überhaupt künstliche Gemische von Alkohol und Wasser an, so ist der aus diesen letzteren Materialien bereitete Essig frei von jenen Beimischungen, welche den Wein-, Bier- u. s. w. Essig auszeichnen. Der Branntwein verlangt, um sich in Essig umwandeln zu können, theils eine solche Verdünnung mit Wasser, daß sein Alkoholgehalt bis zu demjenigen der gegohrenen Getränke erniedrigt ist, theils die Beimischung gewisser stickstoffhaltiger Körper, welche als Essigfermente wirken; denn wenn auch der Alkohol durch Platinmohr oxydirt werden kann, so ist doch, nach allen bisher angestellten Versuchen, für die Essigbildung auf dem gewöhnlichen Wege die Gegenwart eines Gährungspilzes (Mycoderma aceti) durchaus nothwendig. Diese kleinen den Bacterien angehörenden Organismen scheinen durch ihren Lebensproceß die Sauerstoffübertragung zu vermitteln. Da sie aber zu ihrer Ernährung einer gewissen Menge stickstoffhaltiger Substanzen bedürfen, so ist ihre Entwickelung von dem Vorhandensein derartiger Stoffe abhängig. In dem Wein, Bier ꝛc. sind Stoffe vorhanden, welche wahrscheinlich von zersetztem Kleber herrühren, und welche durch Berührung mit der Luft eine solche Zersetzung erleiden, daß die dabei auftretenden Produkte zur Ernährung des Fermentorganismus dienen können. Die Wirksamkeit dieses Fermentes erhöht sich noch, wenn schon etwas Essigsäure vorhanden ist. Auch kann der Essigbildungsproceß so geleitet werden, daß der Alkohol gleich bei seiner Entstehung der Oxydation unterliegt, so daß also auch aus Most, Bierwürze und allerlei zuckerhaltigen Pflanzensäften und ähnlichen Gemischen Essig gewonnen werden kann, ohne daß dieselben zuvor einer alkoholischen Gährung unterworfen wurden; es müssen nur die Bedingungen zu der letzteren gleichzeitig mit den Bedingungen der Essiggährung vorhanden sein.

So lange man das Wesen des Essigbildungsprocesses noch nicht kannte, indem man ihn weniger für einen Oxydationsvorgang als vielmehr für eine Art wirklicher Gährung oder Selbstentmischung des Alkohols hielt, war man auch nicht darauf bedacht, die zu einer raschen Oxydation erforderlichen Bedingungen, namentlich eine recht innige Be-

rührung der atmosphärischen Luft mit der Flüssigkeit, herzustellen. Das zum Theil noch jetzt übliche ältere Verfahren der Essigfabrikation bestand darin, daß man Wein, Bier oder ähnliche Flüssigkeiten auf eine größere Anzahl Fässer vertheilte, welche zu $^2/_3$ gefüllt, reihenweise neben- und terrassenförmig übereinander in einem auf 20 bis 25° R. geheizten Raume auf geeigneten Stellagen lagerten, indem das Spundloch geöffnet blieb, und der vordere Boden des Fasses oben noch mit einer besondern Oeffnung versehen war, welche den Zutritt der Luft zu der Oberfläche der Flüssigkeit im Fasse begünstigte. Beim Beginn der Operation wurden die Fässer zu $^1/_3$ mit gutem Essig gefüllt und dann nach und nach portionsweise die alkoholische Flüssigkeit zugegossen, bis das Niveau etwas unterhalb des Loches in dem vorderen Boden des Fasses gestiegen war. Von Zeit zu Zeit, jedesmal nämlich wenn man sich überzeugte, daß die Essigbildung in einem Fasse vollendet sei, wurde das Faß so weit entleert, daß noch $^1/_3$ seines Inhaltes zurückblieb, neue Mischung zugegossen und in dieser Weise längere Zeit fortgefahren, bis einmal eine gründliche Reinigung der Fässer nothwendig erschien. Dieses Verfahren erfordert im Verhältniß zu der Quantität Essig, welche es liefert, eine große Räumlichkeit, viel Fässer, Zeit, Arbeit und Heizmaterial. Die speciellere Art der Ausführung war in jeder Fabrik eine besondere und wurde nicht selten als Geheimniß behandelt. Häufig schlug der ganze Proceß um in eine andere Art der Zersetzung der dabei betheiligten Substanzen. Eine derartige Zersetzung kann leicht eintreten, wenn es dem Fermente an Alkoholnahrung fehlt; in diesem Falle zersetzt das Ferment den Essig in Kohlensäure und Wasser.

Die neuere oder Schnell-Essigfabrikation ist auf einer wichtigen Einsicht in die chemische Natur des Processes der Umwandlung von Alkohol in Essigsäure begründet. Ihre Resultate sind so ausgezeichnet, daß das ältere Verfahren unter den meisten Verhältnissen nicht mehr mit ihr concurriren kann. In ähnlicher Weise wie man bei der Gradirung der Salzsoole der Bedingung eines raschen Verdunstungsprocesses an der freien Luft durch vielfache Zertheilung der zu verdampfenden Soole entspricht, indem man sie durch Dornenwände herabtröpfeln läßt; so wird bei der Schnell-Essigfabrikation der Oxydationsproceß beschleunigt durch Vertheilung der alkoholhaltigen Flüssigkeit über eine möglichst große der Luft dargebotene Oberfläche. Zugleich unterstützt die durch die Oxydation hervorgebrachte Wärme den fortgesetzten Oxydationsproceß und erzeugt einen Luftwechsel an der befeuchteten Oberfläche, wodurch dieser beständig neuer Sauerstoff zugeführt wird. Es dienen dazu besondere Fässer, welche Essigbildner heißen. Sie sind 2,5 bis 3 Meter hoch und erweitern sich von unten nach oben ein wenig, indem sie unten 110 und oben 125 Centimeter weit sind. 45 Centim. über dem unteren Boden des Fasses ist ein Siebboden oder Lattenrost eingelegt. Auf denselben kommen Hobelspäne von Buchenholz zu liegen, mit welchen der ganze Raum bis 30 Cm. unter dem obern Rande des Fasses ausgefüllt wird. Die Späne sind vor dem Einlegen in das Faß, ebenso wie auch das Faß selbst und überhaupt alle Holztheile in demselben, gut ausgelaugt

und getrocknet. Ihre Länge, Kräuselung und sonstige Beschaffenheit und die Art wie sie in das Faß eingelegt und mäßig zusammengedrückt sind, müssen darauf berechnet sein, daß sowohl eine von oben auf dieselben gegossene Flüssigkeit möglichst vielfach, gleichförmig und regelmäßig vertheilt herabtröpfle, als auch der von unten nach oben in die Höhe steigenden Luft eine ähnliche allseitig gleichförmige Vertheilung gestattet sei, ohne ihr irgendwo zu sehr den Weg zu versperren. Oberhalb der Späne, in 45 Cm. Entfernung vom obern Rande des Fasses, kommt ein zweiter Siebboden und zwar möglichst horizontal zu liegen. Derselbe ist mit vielen kleinen Löchern, von der Weite etwa eines starken Strohhalmes und in Entfernungen von 2,5 Cm., außerdem aber mit 4 im Viereck gestellten, von der Peripherie und dem Mittelpunkte gleich weit abstehenden kreisrunden Oeffnungen von 3 Cm. im Durchmesser versehen. In diese weiteren Oeffnungen werden Glasröhren eingefügt, welche, wenn der Siebboden eingelegt ist, nicht ganz bis zum oberen Rande des Fasses emporragen. In die kleineren Löcher werden Bindfäden oder Getreideähren eingesteckt, so daß sie dadurch nicht ganz verschlossen sind, sondern einer auf den Siebboden gebrachten Flüssigkeit gestatten, regelmäßig durchzusickern. Der so vorgerichtete Siebboden erfüllt den Zweck, eine gleichmäßige Vertheilung der innerhalb des Fasses in Essig umzuwandelnden alkoholischen Flüssigkeit über die Oberfläche der Späne zu bewirken. Durch die Glasröhren kann die Luft aus dem Fasse von unten nach oben entweichen. Um das Eintreten der äußern Luft in das Faß zu reguliren, sind in der Wandung des Fasses unmittelbar über dem untern Siebboden, auf welchem die Späne aufliegen, symmetrisch vertheilt 8 bis 10 weitere Oeffnungen in etwas schräg abwärts nach innen gekehrter Richtung eingebohrt. Durch eine Oeffnung unterhalb des untern Siebbodens ist ein heberförmig gekrümmtes Glasrohr eingesetzt, welches mit seiner innern Mündung bis auf den Boden des Fasses reicht, während die äußere ungefähr in dem Niveau der Einfügungsstelle sich befindet. Durch dieses Rohr fließt der in dem untersten Raume des Fasses sich ansammelnde Essig in untergestellte Gefäße ab. Endlich ist noch in $^2/_3$ der Höhe des Fasses eine Oeffnung angebracht, durch welche ein Thermometer eingesteckt wird, dessen Scala aus dem Fasse hervorragt, damit man die Temperatur im Innern des Fasses fortdauernd beobachten und danach den ganzen Proceß reguliren kann. Oben ist das Faß mit einem hölzernen Deckel bedeckt. Die Zahl der Essigbildner, welche zu einem fabrikmäßigen Betriebe gehören, ist mindestens 3, damit das wiederholte Gradiren einer Essigmischung nicht auf einem und demselben Fasse zu geschehen braucht. Verlangt der Umfang der Fabrik eine größere Zahl von Fässern, so werden diese wo möglich in einem und demselben Locale aufgestellt. Letzteres muß während des Betriebes fortdauernd auf 20 bis 22° C. geheizt sein, und dabei einen Luftwechsel zulassen, welcher dem Bedürfniß an Sauerstoff bei der Essigbildung entspricht. Der Sauerstoffverbrauch ist sehr bedeutend, und durch Rechnung kann man leicht finden, wie viel Luft durch den Essigbildner gehen muß, um eine bestimmte Menge Alkohol in Essig zu verwandeln, wobei zu

beachten ist, daß eine Luft schon bemerklich nachläßt zu wirken, wenn $^1/_4$ ihres Sauerstoffs verzehrt ist. Da es sich als vortheilhaft herausgestellt hat, wenn man nicht reinen Spiritus anwendet, sondern demselben schon fertig gebildeten Essig zusetzt, so stellt man die auf die Fässer zu gießende Flüssigkeit, das sogenannte Essiggut, in der Weise her, daß man einen 6 bis 7 Proc. enthaltenden schwachen Weingeist mit dem Viertel oder der Hälfte seines Volumens Essig vermischt. Will man stärkeren Essig darstellen, so ist es rathsam, nicht gleich stärkeren Alkohol zu nehmen, sondern erst nachdem die Flüssigkeit ein- oder zweimal durch die Fässer gelaufen ist, mehr Alkohol zuzusetzen. Das so zubereitete Essiggut gießt man nun auf den oberen Siebboden des Fasses, nachdem man die Flüssigkeit auf 50 bis 52° C., den Raum aber auf 38° erwärmt hat; ist aber die Essigbildung einmal im Gange, so erhält man den Raum auf der erst angegebenen Temperatur von 20—22° C., das Essiggut auf 26 bis 27° C. Das Aufgießen der Flüssigkeit geschieht nicht auf einmal, sondern nach und nach in getheilten Portionen, zu welchem Zwecke man sich mit Vortheil des sogenannten Schaukeltroges bedient. Indem die weingeistige Flüssigkeit nun durch die kleinen Löcher des oberen Siebbodens sich über die Späne vertheilt und von deren Oberfläche langsam herabfließt, kommt sie mit der Luft in dem Fasse so vielseitig in Berührung, daß unter den zugleich obwaltenden übrigen Bedingungen der Sauerstoff der Luft verzehrt und ein Theil des Alkohols in Essigsäure verwandelt wird. Durch diese Oxydation erhöht sich die Temperatur um eine gewisse Anzahl Grade, wodurch die von dem Fasse eingeschlossene Luft ausgedehnt und veranlaßt wird, aufwärts zu steigen, wie in einem Schornstein: durch die Oeffnungen oberhalb des unteren Siebbodens strömt frische Luft nach, während die verbrauchte Luft aus den in dem obern Siebboden befestigten Glasröhren entweicht. Bleibt die Temperatur der aufgegossenen Flüssigkeit sowie diejenige der Luft in dem Locale constant, und vertheilt sich die Flüssigkeit fortdauernd regelmäßig über die Späne, so dient die erhöhte Temperatur im Innern des Fasses als ein ziemlich zuverlässiger Maßstab für die regelmäßig fortgesetzte Essigbildung. — Nach einem einmaligen Durchlaufen durch die Späne zeigt sich erst ein Theil des Alkohols in Essigsäure verwandelt; dieser noch nicht fertige Essig wird daher auf ein zweites Faß und nachdem er dieses passirt, noch auf ein drittes gegossen. Der Essigsäuregehalt hat sich dann meistens bis zu dem erwarteten Maximum erhöht. Gewöhnlich bleibt noch ein kleiner Antheil Alkohol, bei gutem Betriebe jedoch selten mehr wie $^1/_4$ darin. Man will beobachtet haben, daß ein solcher Essig sich besser hält, und daß beim Lagern der Säuregehalt auf Kosten jener geringen Alkoholmenge nach und nach entsprechend erhöht wird.

Die Prüfung des Essigs bezieht sich theils auf die darin enthaltene Menge von Essigsäure, welche seinen Werth hauptsächlich bedingt, theils auf die Gegenwart oder Abwesenheit gewisser Nebenbestandtheile. Von einem rationellen Betriebe der Fabrikation kann gar keine Rede sein, wenn nicht fortwährend die genaueste Controle über die jedesmalige

und allmälige Vermehrung des Essigsäuregehaltes während des ganzen Processes ausgeübt wird. In dem fertigen Essig muß dieser Säuregehalt in einem bestimmten Verhältniß zu dem verbrauchten Alkohol stehen. Verluste sind nicht zu vermeiden: denn abgesehen von dem der Oxydation entzogenen Antheile des Alkohols findet stets eine nicht ganz unbeträchtliche Verdunstung sowohl von Alkohol als von Essigsäure statt, welche letztere sich schon durch den starken Essiggeruch in dem Locale und durch die chemische Einwirkung dieser Essigdämpfe auf die Wände des Locals und auf alle metallenen Oberflächen, mit welchen die Luft der Essigstube in Berührung kommt, zu erkennen giebt. Bleibt der Oxydationsproceß auf der Aldehydbildung stehen, so wird der Verlust noch bedeutender, da das Aldehyd ein sehr flüchtiger Körper ist. Von verschiedenen Seiten wird allerdings behauptet, daß bei dieser Art der Essigbildung nie ein Geruch nach Aldehyd sich zeigen soll. Die Größe des Verlustes beträgt in den besten Fabriken mindestens 6 Procent, gewöhnlich noch mehr. Die Controle wird natürlich erschwert, oder verliert wenigstens an Werth, wenn man gegohrene Flüssigkeiten verarbeitet, deren Alkoholgehalt nicht genau bekannt ist, sondern nur annähernd geschätzt wird. — Durch den Geschmack kann man allerdings einen stärkeren Essig von einem schwächeren ungefähr unterscheiden; es bleibt dies aber auch bei der größten Uebung immer nur eine ungenaue Schätzung. Von allen zur Prüfung des Säuregehaltes versuchten Hülfsmitteln sind nur diejenigen brauchbar, welche sich darauf gründen, daß man die Menge eines basischen Körpers, am besten eines Alkali's, bestimmt, welche nöthig ist, um ein bestimmtes Quantum des zu prüfenden Essigs zu neutralisiren. Nach diesem Princip ist u. a. das von Otto angegebene Acetometer construirt. Dasselbe besteht aus einem an dem einen Ende zugeschmolzenen Glasrohr von 13 Millimeter Weite und 30 Centimeter Länge. Es ist in der Art graduirt, daß der Raum von dem zugeschmolzenen Ende bis zum ersten Theilstrich 1 Gramm destillirtes Wasser faßt; der Zwischenraum vom ersten bis zum zweiten Theilstrich faßt 10 Gramm Wasser von 13° R. Vom zweiten Theilstriche nach oberhalb ist eine größere Anzahl Grade mit 1, 2, 3 u. s. f. angegeben, deren jeder einen Gehalt von 2,08 Gramm Wasser, entsprechend 2,07 Gramm einer Ammoniakflüssigkeit von 1,369 Procent Ammoniak, anzeigt. Diese Menge eines so verdünnten Ammoniaks ist aber gerade erforderlich, um 0,1 Gramm Essigsäure zu neutralisiren. Gießt man nun bis zum ersten Theilstrich Lakmustinktur (bereitet aus 1 Theil Lakmus und 16 Th. Wasser), darauf bis zum zweiten Theilstrich von dem zu prüfenden Essig, welcher mit der Lakmustinktur gemengt diese stark röthet, und endlich zu diesem Gemisch von der ihrem Ammoniakgehalte nach genau normirten (1,369 Proc. Ammoniak enthaltenden) Flüssigkeit gerade so viel bis die rothe Farbe der Lakmustinktur nach dem Umschütteln sich gerade wieder in Blau umändert, d. h. bis die Essigsäure neutralisirt ist; so zeigt die Menge der verbrauchten Ammoniakflüssigkeit den Gehalt des Essigs an Essigsäure an: die Anzahl Grade an dem Glasrohr, bis zu welchen das Gemisch reicht, entsprechen eben=

soviel Decigrammen Essigsäure, oder jeder Grad einem Procent Essigsäure in dem geprüften Essig. Ist jeder Grad noch in kleinere Theile getheilt, so bezeichnet jeder derselben noch Theile ($^1/_2$, $^1/_4$ ꝛc.) von Procenten. Die normale Ammoniakflüssigkeit läßt sich leicht herstellen, indem man ein abgewogenes Quantum wässerigen Ammoniaks, von einem durch das specifische Gewicht leicht zu ermittelnden bestimmten Ammoniakgehalte, mit einer entsprechenden Menge von Wasser verdünnt. Das officinelle wässerige Ammoniak z. B. hat ein specifisches Gewicht von 0,9593, entsprechend 10 Proc. wasserfreiem Ammoniak. 100 Gewichtstheile dieses Ammoniaks würden mit 630 Gewichtstheilen Wasser verdünnt die gewünschte Normalflüssigkeit von 1,369 Proc. Ammoniakgehalt geben. — Der Essigsäuregehalt der im Handel vorkommenden Essigsorten ist sehr verschieden: beim gewöhnlichen Branntweinessig, welcher unter dem Namen „Weinessig" verkauft wird, beträgt er 4 bis 6 Procent, bei dem starken französischen Weinessig 8 Procent, bei dem Obst- und Bieressig ungefähr $3^1/_2$ Procent. — Da der Essig nicht nur aus reinem Wasser und Essigsäure besteht, sondern je nach Beschaffenheit der weingeistigen Flüssigkeit anderweitige Bestandtheile enthält, welche durch besondere Zusätze noch vermehrt werden können, auch durch ein fehlerhaftes Verfahren bei der Fabrikation und Aufbewahrung fremde Stoffe hineinkommen können, so muß bei der Prüfung auf solche Nebenbestandtheile um so mehr Rücksicht genommen werden, als durch sie der Werth des Essigs erhöht oder vermindert, derselbe auch geradezu der Gesundheit nachtheilig werden kann. Von den Nebenbestandtheilen der Materialien gehen einige, z. B. der Weinstein des Weines, das Dextrin des Bieres, Farbstoffe ꝛc. unverändert in den Essig über, andere nehmen zugleich mit dem Alkohol an der Oxydation Theil, so daß sie in veränderter Form sich wiederfinden und daher der Wahrnehmung durch den Geruch und Geschmack entgehen können, während sie vorher deutlich hervortraten, z. B. das sogenannte „Fuselöl" des Branntweins, die aromatischen Bestandtheile des Weins, das Hopfenbitter des Bieres. Letzteres verliert oder wenigstens vermindert sich in einem auffallenden Grade selbst bei dem bittersten Biere, und verhindert daher nicht die Verarbeitung des letzteren zu Essig. Durch fehlerhafte Fabrikation kann eine Verunreinigung des Essigs mit schleimigen und das klare Ansehen desselben beeinträchtigenden Stoffen herbeigeführt werden, unter welchen sich nicht selten pflanzliche und thierische Organismen (Pilze, Essigaale) befinden. In dem Maße wie mit der Entstehung solcher Nebenprodukte der Säuregehalt sich vermindert, da dieselben zum Theil auf Kosten der Essigsäure entstanden, hat man auch eine fernere fortgesetzte fehlerhafte Veränderung des fertigen Essigs bei seiner Aufbewahrung zu fürchten, und muß daher darauf bedacht sein, ihn vor allen Dingen zu klären und zu reinigen, wobei nicht selten ein Zusatz von Alkohol sich sehr vortheilhaft erweist. Ihn mit diesem Zusatz von neuem durch die Späne laufen zu lassen, ist sehr bedenklich, da man sich dadurch den ganzen Betrieb auf einem solchen Fasse verderben kann. Sollten die Fässer schon inficirt sein, so hat man die Späne herauszunehmen, auszubrühen und wieder zu trocknen. Ebenso müssen

die Fässer selbst gründlich gereinigt werden. — Die Wohlfeilheit der Schwefelsäure und der intensiv saure Geschmack, welchen sie selbst bei großer Verdünnung besitzt, hat öfter Veranlassung gegeben, sie als Verfälschungsmittel des Essigs zu benützen. Man erkennt diese einfach dadurch, daß eine Probe solchen Essigs, mit einer geringen Menge Zucker vermischt, beim Abdampfen sich schwärzt, indem die Schwefelsäure in der Wärme und bei einer größeren Concentration den Zucker in schwarzbraune humusartige Verbindungen umwandelt und dann verkohlt. — Waren die Späne und die Wandungen der Essigfässer vor dem Gebrauche nicht gehörig ausgelaugt, so gehen die extractiven Bestandtheile des Holzes, besonders Gerbstoff, eine Zeit lang in den Essig über, und geben Veranlassung, daß die geringste Spur von Eisensalzen, welche beim Gebrauche des Essigs hinzukommen, eine dunkle Färbung hervorbringt. Hat umgekehrt der Essig bei seiner Bereitung und Aufbewahrung Gelegenheit gehabt, mit Eisen in Berührung zu kommen, so nimmt er davon einen tintenartigen Geschmack an, und es verräth sich die Gegenwart des Eisens bei jedem Verbrauche desselben, wenn gerbstoffhaltige Verbindungen zugegen sind. — Endlich verdient eine ganz besondere Berücksichtigung bei der Prüfung des Essigs das etwaige Vorhandensein giftiger Metallsalze, mit welchen er sich verunreinigt, wenn man nicht die Berührung desselben mit Blei, Kupfer, Zink, Messing &c. auf das Sorgfältigste fern hielt. Es sind also z. B. Metallröhren u. dgl. durchaus zu vermeiden.

Die Essigfabrikation wird gewöhnlich zu den landwirthschaftlich-technischen Gewerben gerechnet. Sie verdient jedoch diese Bezeichnung in nur sehr beschränktem Grade. Bis jetzt wenigstens ist sie meistens noch Gegenstand der städtischen Industrie, und man kann in keiner Weise von ihr rühmen, daß sie mit dem eigentlichen landwirthschaftlichen Betriebe in organischem Zusammenhange stände, wie etwa die Branntweinbrennerei oder die Zuckerfabrikation. Nur unter gewissen besonders günstigen oder vorübergehenden Bedingungen wird sie ebenso wie manche andere städtische Gewerbe auf dem Lande mit Vortheil betrieben werden können. Sollte sie sich an eine Branntweinbrennerei oder Bierbrauerei anschließen, so müßte dafür Sorge getragen werden, daß das Essiglocal möglichst entfernt von den Brenn- und Brauräumen gehalten werde, damit die mit Essigdämpfen geschwängerte Luft aus jenem Locale nicht nach den andern Räumen gelange und hier Essigferment erzeuge. — Wenn der Markt für den fertigen Essig von dem Fabrikationsorte entfernt liegt, so trägt es zur Verminderung der Transportkosten wesentlich bei, einen sehr starken Essig oder sogenannten „Essigsprit" darzustellen, bei welchem der Säuregehalt bis gegen 10 Procent steigt. Derselbe würde nur mit seinem gleichen Gewicht Wasser vermischt zu werden brauchen, um einen Essig von der Stärke des gewöhnlichen Weinessigs darzustellen. Man pflegt, um Essigsprit zu erhalten, nicht gleich von vornherein eine entsprechend alkoholhaltige Flüssigkeit zu verwenden, sondern es wird dem vom Fasse abgelaufenen schwächern Essig jedesmal, ehe er auf ein folgendes Faß gegossen wird, so viel Weingeist zugesetzt, als zunächst fähig ist in Essigsäure überzugehen.

§. 78. Eigenschaften der Essigsäure. Die concentrirteste Säure oder der sogenannte Eisessig erstarrt bei + 16° C. zu einer farblosen Krystallmasse, welche bei + 17° wieder schmilzt. Im flüssigen Zustande ist die Essigsäure farblos, hat ein spec. Gew. von 1,056 (bei 15,5° C.), siedet bei 117,3°, riecht schon bei gewöhnlicher Temperatur stechend sauer, reizt die Haut sehr stark und wirkt auf die inneren Theile des thierischen Organismus höchst ätzend, und also giftig; trocknes Lakmuspapier wird von der concentrirtesten Essigsäure nicht geröthet, mit Wasser vermischt reagirt sie aber sehr stark sauer. — Aus der Luft zieht die Essigsäure Wasser an, und giebt auch auf andere Weise eine gewisse (vielleicht mehr mechanische als chemische) Anziehung zum Wasser zu erkennen, namentlich durch die Volumsverminderung, welche bei der Vermischung von Wasser mit Essigsäure erfolgt: das größte spec. Gew., nämlich 1,0735, hat das Gemisch von ungefähr 80 Proc. Säuregehalt, die concentrirteste Säure hat dasselbe spec. Gew. wie das 54procentige Gemisch; es kann daher das Aräometer keine Auskunft geben über die Concentration einer wässrigen Essigsäure. Der Kochpunkt erniedrigt sich mit Zunahme des Wassergehaltes, differirt aber bei dem gewöhnlichen Essig so wenig von demjenigen des Wassers, daß auch hierauf kein Hülfsmittel zur Acetometrie begründet werden kann. — Ein geringer Wassergehalt schon verhindert das Erstarren des Eisessigs; läßt man daher Essig unter 0° erkalten, so gefriert das Wasser und es bleibt eine Flüssigkeit von viel größerem Essigsäuregehalte übrig. Dieses Verhalten läßt sich benutzen, den Essigsprit oder eine noch stärkere Säure herzustellen. Der ungefroren bleibende Rückstand erstarrt selbst bei — 30° noch nicht. — Sofern die Essigsäure als Lösungsmittel für andere organische Stoffe dient, und darauf u. a. ihre Anwendung bei mikroskopischen Untersuchungen pflanzlicher und thierischer Organtheile begründet ist, wird später noch öfter von ihr die Rede sein.

Von den Zersetzungen, welche die Essigsäure unter verschiedenen Einwirkungen erleidet, bemerken wir nur folgende: wird sie dampfförmig durch ein mit Kohle gefülltes schwach glühendes Rohr hindurch getrieben, so zerfällt sie in ein brennbares (Grubengas enthaltendes) Gasgemenge, Wasser und Aceton, bei stärkerer Hitze entstehen nur brennbare Gase. Die Dämpfe der Essigsäure brennen an der Luft mit matter blauer Flamme. — Chlor wirkt substituirend auf die Essigsäure; trocknes Chlorgas verwandelt die concentrirte Essigsäure, namentlich bei Gegenwart von Jod, im diffusen Tageslicht in Monochloressigsäure, $C_2H_3ClO_2$, rhombische, bei 62° schmelzende und bei 187° siedende Tafeln oder Prismen, bei weiterer Einwirkung von Chlor bildet sich Dichloressigsäure, $C_2H_2Cl_2O_2$; wirkt dagegen das Chlor im directen Sonnenlicht auf Essigsäure, so entsteht die Trichloressigsäure, $C_2HCl_3O_2$, farblose rhomboëdrische, an der Luft zerfließliche Krystalle, die bei 64° schmelzen. Diese Säuren bilden ebenso wie die Essigsäure Salze und Aether. Während das Chlor hier die der Methylgruppe angehörenden Wasserstoffatome ersetzt, wird bei Behandlung der Essigsäure mit trocknem Salzsäuregas die dem Carboxyl angehörige Hydroxylgruppe durch Chlor

ersetzt, und es entsteht das Acetylchlorür, $C_2 H_3 O Cl = CH_3 . CO Cl$, eine farblose, bei 55° siedende Flüssigkeit, die mit Wasser in Essigsäure und Salzsäure zerfällt. Brom und Jod geben ähnliche Substitutionsprodukte.

§. 79. Salze der Essigsäure. Die Essigsäure gehört zu den schwächeren Säuren, so daß sie aus einzelnen Verbindungen selbst durch Kohlensäure ausgeschieden werden kann, während sie allerdings im Allgemeinen eine stärkere Säure ist als die Kohlensäure. Manche kohlensaure Salze werden durch Essigsäure erst nach Beimischung von Wasser zersetzt. Die meisten essigsauren Salze sind leicht in Wasser, manche in Alkohol löslich. Die genauere Kenntniß mehrerer essigsaurer Salze oder des Verhaltens der Essigsäure zu andern Salzen ist schon insofern für uns von Interesse, da wir davon bei Aschen- und Ackererdenanalysen, überhaupt bei agronomischen Untersuchungen Gebrauch machen. Außerdem bieten mehrere ein allgemein wissenschaftliches oder ein praktisches Interesse dar.

Das essigsaure Kalium, $C_2 H_3 O_2 K$, wird durch Verdampfung einer mit Essigsäure neutralisirten Lösung von kohlensaurem Kalium, oder durch Zersetzung von essigsaurem Blei mit kohlensaurem oder schwefelsaurem Kalium und Abdampfung der filtrirten Flüssigkeit, nachdem durch Schwefelwasserstoff der noch darin gebliebene Rest von Blei beseitigt ist, gewonnen. Das feste Salz zieht leicht Feuchtigkeit aus der Luft an, braucht zu seiner Auflösung bei gewöhnlicher Temperatur noch nicht die Hälfte seines Gewichts Wasser, desgl. 3 Theile Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung wird durch hineingeleitetes Kohlensäuregas kohlensaures Kalium gefällt, indem zugleich Essigäther entsteht. Bei der Zerlegung durch den galvanischen Strom entsteht aus ihm Aethylwasserstoff.

Das essigsaure Natrium, $C_2 H_3 O_2 Na + 2 H_2 O$, wird ähnlich wie das essigsaure Kalium dargestellt; läßt sich bis 288° ohne Zersetzung erhitzen; löst sich in ungefähr 3 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur, desgl. in $2^1/_2$ kochendem Alkohol.

Das essigsaure Ammonium, $C_2 H_3 O_2 NH_4$, ensteht beim Neutralisiren von Ammoniak mit Essigsäure; beim Verdampfen der Lösung verliert es Ammoniak und wird sauer; schmeckt stechend salzig kühlend.

Außer den neutralen Salzen der Essigsäure mit den Alkalimetallen existiren auch noch saure Salze. — Die Verbindungen der Essigsäure mit den alkalischen Erden erhält man durch Auflösung der letzteren oder ihrer kohlensauren Salze in wässriger Essigsäure. Bei der trocknen Destillation liefern sie viel Aceton (s. später). In Wasser sind sie leicht löslich. Es ist hier des in analytischer Beziehung wichtigen Verhaltens der Essigsäure zum phosphorsauren Calcium und phosphorsauren Magnesium zu gedenken; letzteres löst sich unter allen Umständen ziemlich leicht in Essigsäure; das neutrale phosphorsaure Calcium (Knochenerde) dagegen ist nur, wenn es aus einer verdünnteren sauren Auflösung durch ein Alkali frisch gefällt war, vollständig in Essigsäure löslich. Nach dem Glühen (also auch in Form gebrannter Knochen) löst es sich fast gar nicht, und war es aus einer concentrirten Lösung gefällt, so löst Essig-

säure nur einen Theil desselben auf, während der übrige in eine krystallinische unlösliche Modification übergeht.

Das essigsaure Aluminium (essigsaure Thonerde) bietet in seiner wässrigen Lösung ein mehrfaches Interesse dar. Man erhält diese Lösung, indem man Aluminiumhydroxyd (Thonerdehydrat) in Essigsäure auflöst, oder durch Zersetzung von schwefelsaurem Aluminium mit essigsaurem Blei. Wendet man statt des schwefelsauren Aluminiums Alaun an, so enthält die von dem schwefelsauren Blei abfiltrirte Flüssigkeit neben dem essigsauren Aluminium noch essigsaures Kalium, oder wenn eine geringere Menge Bleizuckerlösung angewandt war, das schwefelsaure Kalium des Alauns, Salze, deren Gegenwart die Anwendbarkeit jener Auflösung zu mancherlei technischen Zwecken nicht beeinträchtigt. Die Anwendung des Alauns hat sogar den Vortheil, daß alles schwefelsaure Blei unlöslich abgeschieden wird, während es in einer Lösung von reinem schwefelsauren Aluminium nicht ganz unlöslich ist. Erhitzt man eine Flüssigkeit, welche neben essigsaurem Aluminium verschiedene andere Salze, z. B. ein schwefelsaures Alkali, Chlorkalium, essigsaures Kalium ꝛc. enthält, so bildet sich ein Niederschlag von basisch essigsaurem Aluminium, welcher, so lange die Flüssigkeit heiß ist, selbst in überschüssiger Essigsäure sich nicht löst, und auch nach dem Erkalten nur unvollständig von derselben gelöst wird. Man kann auf diese Weise Thonerde von Manganoxydul, Magnesia und Kalk, wenn sie mit Salzen derselben zusammen in einer Flüssigkeit, z. B. in einem mit Salzsäure bereiteten Ackererdeextracte, vorkommt, vollständig trennen: es ist nur nöthig zu jenem Extracte eine hinreichende Menge eines essigsauren Alkalis hinzuzufügen, das Gemisch einige Zeit zu kochen und zu filtriren; aus der filtrirten Flüssigkeit werden die genannten Basen auf die gewöhnliche Weise abgeschieden. Das dem Aluminiumhydroxyd in vielen Stücken ähnlich, sich verhaltende phosphorsaure Aluminium ist in Essigsäure unlöslich, wenn nicht zugleich ein gewisser Ueberschuß von essigsaurem Aluminium vorhanden ist. Geringe Mengen von Thonerde neben phosphorsaurem Calcium oder Magnesium lassen sich daher leicht entdecken, indem das Gemisch dieser Verbindungen in Salzsäure gelöst und diese Auflösung zuerst mit Ammoniak, dann mit Essigsäure übersättigt wird: die Thonerde bleibt an Phosphorsäure gebunden ungelöst, während das Uebrige sich löst. Ist neben viel Thonerde wenig Phosphorsäure zugegen, wie z. B. in dem salzsauren Extracte von Ackererden, so wirkt der Abscheidung der Phosphorsäure auf diesem Wege die Gegenwart des überschüssigen essigsauren Aluminiums entgegen; erwärmt man aber das Gemisch, so schlägt sich basisch essigsaures Aluminium nieder, und schon die ersten Portionen dieses Niederschlags schließen die ganze vorhandene Menge von Phosphorsäure ein. — Die hauptsächlichste technische Bedeutung des essigsauren Aluminiums gründet sich darauf, daß die Pflanzenfaser mit einer Auflösung des Salzes in Berührung sich die Thonerde aneignet, und dadurch befähigt wird, gewisse Farbstoffe aufzunehmen, so daß sie durch Wasser nicht wieder ausgezogen werden können, während dieselben Farbstoffe an und für sich in Wasser löslich sind. Wir kommen bei den

Pflanzenfarben auf diese in der Färberei und Kattundruckerei vielfach benutzte Eigenschaft des essigsauren Aluminiums noch ausführlicher zu sprechen.

Das essigsaure Eisen kommt hier noch aus ganz ähnlichen Beziehungen in Betracht wie das essigsaure Aluminium, und es wiederholt sich auch, was die Darstellung und Eigenschaften betrifft, das von jener Verbindung, ebenso das von dem Verhalten des phosphorsauren Eisens zur Essigsäure Angeführte zum großen Theile. Das Oxydulsalz krystallisirt in grünen, leicht löslichen Prismen; das Oxydsalz krystallisirt nicht; aus seiner blutroth gefärbten Lösung wird beim Kochen ein basisches Salz gefällt.

Das essigsaure Blei, Bleizucker, $(C_2 H_3 O_2)^2 Pb + 3 H_2 O$, ein zu mancherlei technischen Zwecken benutztes, und daher im Großen durch Einwirkung gereinigten Essigs auf Bleiglätte, oder unter Luftzutritt auf metallisches Blei, dargestelltes Salz, dient dem experimentirenden Chemiker als Hülfsmittel zur Darstellung vieler anderer Präparate. Es krystallisirt in farblosen, glänzenden Prismen, die bei 75° in ihrem Krystallwasser schmelzen und dasselbe bei 100° vollständig verlieren. Es löst sich leicht in Wasser und auch in Weingeist; die Auflösung schmeckt intensiv süß und dabei metallisch, reagirt schwach alkalisch. Alle Säuren, welche mit Blei unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen geben, selbst Kohlensäure, geben mit einer Lösung des essigsauren Bleis Niederschläge. Auch viele nicht entschieden saure Körper, besonders organische Verbindungen, werden durch Bleizuckerlösung gefällt, andere durch basisch essigsaures Blei. Besonders dieser Umstand macht das essigsaure Blei zu einem so vorzüglichen Hülfsmittel zur Erkennung und Abscheidung mancher organischer Stoffe. Die basischen Verbindungen lassen sich u. a. durch Digeriren von Bleioxyd mit einer Bleizuckerlösung darstellen. Eine solche, durch Digeriren von 112 Theilen Bleioxyd mit einer Lösung von 190 Theilen Bleizucker erhalten, hat in concentrirterer Lösung den Namen Bleiextract, in verdünnter Lösung den Namen Bleiessig, der mit dem spec. Gew. 1,235 officinell ist.

Das essigsaure Kupfer. Essigsäure und Kupfer vereinigen sich in mehreren Verhältnissen. Diese Verbindungen erhält man eine aus der andern, und ursprünglich theils durch unmittelbares Zusammentreten der Säure und des Oxyds, oder indem Essigsäure auf metallisches Kupfer unter Mitwirkung atmosphärischen Sauerstoffs einwirkt, theils auf dem Wege der gegenseitigen Zersetzung eines anderweitigen Kupfersalzes mit einer essigsauren Verbindung, z. B. durch Vermischen einer Lösung von essigsaurem Blei mit schwefelsaurem Kupfer. Das neutrale Salz, $(C_2 H_3 O_2)^2 Cu + H_2 O$, ist krystallisirbar, in etwa 13 Theilen kaltem und 5 Theilen kochendem Wasser löslich, desgl. in 14 Theilen kochendem Alkohol. Diese Verbindung wird auch als destillirter Grünspan bezeichnet. Der blaue und grüne gemeine Grünspan sind basisch essigsaures Kupfer; der erstere wird besonders in Frankreich gewonnen, indem saure Weintrester mit Kupferplatten durchschichtet werden. Ein Doppelsalz des essigsauren Kupfers mit arsenigsaurem Kupfer ist das als

schöne aber sehr giftige Farbe früher viel verwandte Schweinfurter Grün.

§. 80. Aether und andere Derivate der Essigsäure. Die Aether werden am besten dargestellt, indem man ein essigsaures Salz mit Schwefelsäure und dem betreffenden Alkohol der Destillation unterwirft. Am bekanntesten ist der Essigsäure-Aethyläther, gewöhnlich kurz Essigäther genannt, $C_2 H_3 O . O . C_2 H_5$. Derselbe ist ein dünnflüssiges, angenehm erfrischend riechendes Liquidum mit einem spec. Gew. von 0,905 bei 17° C.; er siedet bei 72,7° und ist sehr brennbar; löst sich in 11 Theilen Wasser, mit welch letzterem er jedoch bei längerer Berührung in Essigsäure und Alkohol zerfällt. Der bei 55° siedende Methyläther, sowie der Amyläther der Essigsäure, letzterer mit einem Siedepunkt von 140°, sind beide angenehm obstartig riechende Flüssigkeiten.

Eine in mancher Beziehung interessante Verbindung ist die Amidoessigsäure (Glycin, Glycocoll, Leimzucker) $C_2 H_5 NO_2$. Dieselbe bildet sich auf verschiedene Weise, unter anderm auch beim Kochen von Leim mit Schwefelsäure oder Kali. Sie steht in naher Beziehung zu einigen im thierischen Körper vorkommenden Verbindungen der Hippursäure und der Glycocholsäure (siehe diese), welche beim Kochen mit Säuren oder Alkalien in diese Verbindung und Benzoesäure resp. Cholsäure zerfallen. Man stellt sie gewöhnlich dar durch Kochen von Hippursäure mit Salzsäure und Zersetzung des nach Eindampfen der von der Benzoësäure abfiltrirten Flüssigkeit erhaltenen salzsauren Glycocolls mittelst Silberoxyds. Das Glycocoll bildet große in 4 Theilen Wasser lösliche Krystalle, die bei 170° schmelzen. Es zeichnet sich ebenso wie die übrigen Amidosäuren dadurch aus, daß es sich mit Basen, Säuren und Salzen zu meistens gut krystallisirenden Verbindungen vereinigt. Unter diesen ist das Sarkosin oder Methylglycocoll, $C_3 H_7 NO_2$, welches durch Kochen von Kreatin oder Coffeïn mit Baryumsuperoxyd erhalten wird, zu erwähnen als eine Verbindung, aus welcher sich das später zu erwähnende im Muskelsafte der Thiere vorkommende Kreatin künstlich herstellen läßt.

Durch Destillation von Acetylchlorür oder Phosphoroxychlorid mit wasserfreiem essigsaurem Natrium erhält man das Essigsäure-Anhydrid $(C_2 H_3 O)_2 O$ als bei 138° siedende Flüssigkeit, die sich in Berührung mit Wasser bald in Essigsäure zersetzt.

Die übrigen Fettsäuren.

§. 81. Die Propionsäure, Metacetonsäure, $C_3 H_6 O_2$, kommt in der Natur nur wenig vor, sie findet sich z. B. im Fliegenschwamm und in den Blüthen von Achillea Millefolium, ist dagegen eins der am häufigsten vorkommenden Produkte der Zersetzung oder partiellen Oxydation anderer organischer Stoffe. Sie bildet sich bei der Einwirkung schmelzenden Kalihydrats auf Stärke, Zucker, überhaupt die Kohlehydrate; bei der Gährung eines wässrigen Gemisches von weinsaurem Calcium

mit Käse, Hefe oder andern zur Fäulniß disponirten Substanzen, desgl. des Glycerins unter denselben Bedingungen; ferner ist sie enthalten unter den Produkten der Oxydation der Fette durch Salpetersäure, desgl. des Terpentinöls und mancher anderer Kohlenwasserstoffe, und der eiweißartigen Verbindungen durch Chromsäure oder ein Gemisch von Braunstein und Schwefelsäure. Man findet sie auch in gefaulten Erbsen und vielen anderen durch faulige Gährung zersetzten organischen Gemischen; aus vergohrener Weizenkleie und Lederabfällen gewinnt man sie durch Destillation mit Schwefelsäure; auch entsteht sie bei der Oxydation verschiedener Ketone. Wird Natriumäthyl mit Kohlensäure behandelt, so entsteht propionsaures Natrium. Tröpfelt man Cyanäthyl (Propionitril) in erhitzte starke Kalilauge, so bildet sich propionsaures Kalium, aus dem man durch Destillation mit Schwefelsäure die Propionsäure erhält. — Die Propionsäure stellt im concentrirtesten Zustande eine farblose ölige Flüssigkeit dar, welche bei niederer Temperatur erstarrt und bei 139° siedet; sie schmeckt scharf sauer, riecht eigenthümlich sauerkrautähnlich und mischt sich in jedem Verhältniß mit Wasser, aus welcher Lösung sie durch Chlorcalcium abgeschieden wird. Mit Metallen bildet sie fettglänzende, zum Theil auch fettig anzufühlende Salze, die sich leicht in Wasser lösen, aber da sie schwer von diesem benetzt werden, vor dem Lösen eine rotirende Bewegung zeigen. — Ihre Derivate sind denen der Essigsäure ähnlich. Unter diesen ist noch das Alanin (Amidopropionsäure), $C_3 H_7 NO_2$, zu nennen. Es wird erhalten durch Kochen von Aldehyd-Ammoniak mit Blausäure und Salzsäure; es krystallisirt in büschlig vereinigten Nadeln und verhält sich sonst dem Glycocoll sehr ähnlich.

§. 82. Die Buttersäure, $C_4 H_8 O_2$, ist von der Butter benannt, welche bei ihrem Ranzigwerden eine solche Zersetzung erleidet, daß aus einem der ursprünglichen Bestandtheile derselben neben anderen flüchtigen Fettsäuren Buttersäure entsteht, erkennbar an dem charakteristischen ranzigen Geruche verdorbener Butter. Dieser Geruch verräth die Gegenwart der freien Buttersäure auch in anderen thierischen Flüssigkeiten und namentlich in mehreren Secretionsprodukten des Thierkörpers, z. B. im Schweiße, im Harne, wo sie sich zuweilen findet, ebenso in dem übelriechenden Safte, den viele Laufkäfer aus einer Drüse am After spritzen. Wo die Buttersäure auch auftreten mag, so scheint sie stets ein Zersetzungsprodukt von anderen im lebenden Körper ursprünglich vorhandenen Bestandtheilen zu sein; es gilt dies auch von ihrem Vorkommen in pflanzlichen Stoffen, z. B. in den Früchten des Johannisbrodbaumes, des Seifenbaumes, der Tamarinden rc. Man kann sie künstlich aus vielerlei organischen Verbindungen herstellen, und zwar im Allgemeinen unter ähnlichen Bedingungen, wie sie zur Bildung der Propionsäure erforderlich sind. Es lassen sich zweierlei Entstehungsweisen der Buttersäure unterscheiden, nämlich einerseits durch unvollkommene Oxydation oder dieser verwandte Processe, andererseits durch einen besonderen Gährungsproceß. Einzelne Körper liefern schon durch Berührung mit der atmosphärischen Luft Buttersäure als Zersetzungsprodukt; andere bedürfen dazu der trocknen Destillation. Die eiweißartigen Stoffe liefern, für sich oder mit einem

Gemenge von Braunstein und Schwefelsäure oder mit Chromsäure erhitzt, ein Destillat, worin theils Buttersäure, theils das Aldehyd der letzteren, welches sich leicht zu Buttersäure oxydirt, enthalten ist. Auch ist Buttersäure unter den Produkten der Einwirkung von Salpetersäure auf Oelsäure enthalten; ebenso entsteht sie durch Einwirkung derselben Säure auf verschiedene Kohlenwasserstoffe oder diesen verwandte Verbindungen, z. B. einzelne Harze. — Buttersäure-Gährung nennt man gewöhnlich denjenigen Gährungs- oder Fäulnißproceß, bei welchem diese Säure oder ihre Salze als eines der hauptsächlichsten Produkte aus der Zersetzung zuckerhaltiger Stoffe hervorgeht; es ist ihre Entstehung aber auch bei der Fäulniß eiweißartiger Stoffe, deren wässriges Gemisch ganz frei von zuckerartigen Verbindungen war, beobachtet worden. Wenn letztere als das Material zur Bildung von Buttersäure dienen, so scheinen sie immer zuerst in Milchsäure überzugehen, und von dieser würde daher der nächste Ursprung der Buttersäure bei der gleichnamigen Gährung herzuleiten sein. Da die Milchsäure gleiche procentische Zusammensetzung wie der Zucker hat, so kann dieser, wie sich dies auch durch die Erfahrung bestätigt, ohne alle Gasentwickelung in Milchsäure übergehen; die Entstehung der Buttersäure ist aber stets mit einer Gasentwickelung verbunden; es entweicht aus der gährenden Flüssigkeit ein Gemenge von Kohlensäure und Wasserstoff. Auch bei der Buttersäure-Gährung sind unzweifelhaft gewisse Stoffe, und zwar stickstoffhaltige aus zersetzten eiweißartigen Körpern hervorgegangene Verbindungen als Fermente thätig. Wahrscheinlich werden auch die bei dieser Gährung auftretenden mikroskopischen Organismen hierbei eine Hauptrolle spielen; mit den übrigen organischen Fermenten haben sie die Eigenschaft gemein, durch Siedehitze, Alkohol und andere antiseptisch wirkende Ursachen unwirksam gemacht zu werden, und daß gewisse Wärmegrade ihrer Wirksamkeit förderlich sind, während diese durch niedere Temperatur erlahmt oder ganz aufgehoben wird. Ist die Buttersäure-Gährung eingeleitet, so erfordert sie, wie dies auch bei der Milchsäure der Fall ist, zu ihrer Fortsetzung und Vollendung die Gegenwart eines kohlensauren Salzes, damit die entstehende Säure sofort gebunden werden könne.

Die Darstellung der Buttersäure geschieht am leichtesten und vortheilhaftesten durch einen nach den entsprechenden Bedingungen geleiteten Buttersäure-Gährungsproceß. Man kann sie zwar aus ranziger Butter abscheiden, oder frische Butter verseifen und von dem Gemische verschiedenartiger Fettsäuren, welche hierbei entstehen, trennen; dies erfordert aber weitläufige und wenig ergiebige Proceduren. Ein bewährtes Mittel der Buttersäuredarstellung ist folgendes: Man löst 3 Kilogr. Rohrzucker und 15 Gr. Weinsäure in 13 Kilogr. siedendem Wasser und läßt die Lösung einige Tage stehen; dann setzt man 120 Gr. faulen Käse, der in 4 Kilogr. saurer Milch vertheilt ist, sowie $1^1/_2$ Kilogr. Kreide hinzu und läßt das Gemisch an einem 30—35° warmen Orte stehen. Zuerst entsteht milchsaures Calcium, welches sich dann unter Entwickelung von Kohlensäure und Wasserstoff in buttersaures Calcium verwandelt. Nach 5 bis 6 Wochen ist die Gährung vollendet. Das buttersaure Calcium

wird dann mit 4 Kilogr. Soda versetzt, die erhaltene Lösung von buttersaurem Natrium nach dem Filtriren auf etwa 5 Kilogr. eingedampft und mit Schwefelsäure versetzt. Die Buttersäure scheidet sich dann als ölige Schicht ab; diese wird abgehoben, mit geschmolzenem Chlorcalcium entwässert und durch Destillation rectificirt.

Eigenschaften. Die reine Buttersäure ist eine farblose Flüssigkeit von dünnöliger Consistenz und 0,988 spec. Gew. bei 0°; sie siedet bei 157° und läßt sich unzersetzt destilliren; riecht durchdringend nach ranziger Butter; schmeckt stechend sauer, hintennach süßlich; verursacht auf der Oberhaut des Körpers und auf der Schleimhaut des Mundes einen entzündlichen Reiz; reagirt stark sauer; mischt sich mit Wasser, Alkohol, Aether und Holzgeist, und dient gegen fette Oele als Lösungsmittel in allen Verhältnissen. Gegen Basen verhält sich die Buttersäure wie eine ziemlich starke Säure; ihre Salze sind krystallisirbar, rotiren auf Wasser geworfen und sind meist in Wasser leicht löslich.

Die Aether der Buttersäure zeichnen sich meistens durch einen äußerst angenehmen obstartigen Geruch aus. Der Aethyläther riecht ananasartig und kommt als Ananasöl sowie zur Darstellung von künstlichem Rum in den Handel. Der Amyläther sowie der Methyläther werden besonders viel benutzt; der letztere erinnert ganz an Reinetten.

§. 83. Die Baldriansäure, Valeriansäure, $C_5 H_{10} O_2$, identisch mit der früher als besondere flüchtige Fettsäure unterschiedenen Phocänsäure des Fischthrans, ist nach der Baldrianwurzel benannt, woraus sie zuerst dargestellt wurde. Sie findet sich in der Baldrianwurzel nicht schon fertig gebildet, sondern entsteht erst durch einen Oxydationsproceß aus einem andern Bestandtheile jener Wurzel, z. B. wenn man diese mit Wasser der Destillation unterwirft. Ferner findet sie sich in der Wurzel von Angelica officinalis und Athamanta Oreoselinum sowie in den Beeren und der Rinde von Viburnum Opulus. Im thierischen Körper findet sie sich nicht präformirt, sondern wenn sie in thierischen Substanzen vorkommt, so ist sie immer als Zersetzungsprodukt anderer Stoffe anzusehen. Zu dem Fuselöl des Kartoffelbranntweins (dem Amylalkohol) verhält sie sich wie die Essigsäure zum Aethylalkohol, und kann daher aus dem Fuselöl durch einen Oxydationsproceß hervorgebracht werden, am einfachsten indem man Platinschwarz mit Fuselöl angefeuchtet der Luft aussetzt, vortheilhafter aber durch Destillation dieses Körpers mit einem Gemische von saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure. Sie ist ferner unter den Produkten der Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Fette enthalten. Besonders wichtig und interessant ist sie endlich als eine von den Verbindungen, welche regelmäßig bei der Fäulniß und mehreren gewaltsamen Zersetzungsprocessen aller eiweißartigen und der in chemischer Beziehung diesen verwandten Stoffe entstehen. Der charakteristische Geruch mancher faulenden Substanzen, z. B. des alten Käse, rührt hauptsächlich von Baldriansäure her.

Die reine Baldriansäure stellt eine farblose ölige Flüssigkeit von 0,955 spec. Gew. dar, welche bei 175° siedet und bei — 70° noch nicht erstarrt. Der Geruch ist höchst penetrant käseartig und haftet

lange an anderen Gegenständen. Gleich den anderen Säuren dieser Gruppe wirkt sie stark reizend auf die Schleimhäute. In Wasser ist sie viel weniger löslich als die Buttersäure, denn sie gebraucht fast das 30fache ihres Gewichtes Wasser zur Auflösung; in Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Ihre Salze sind meist in Wasser löslich, schmecken süßlich und dabei baldrianartig, fühlen sich fettig an und krystallisiren in perlmutterglänzenden Blättchen.

Auf die verschiedenen isomeren Säuren, welche von der Buttersäure sowie von den übrigen Fettsäuren bekannt sind, können wir hier nicht näher eingehen.

§. 84. Die Capronsäure, $C_6 H_{12} O_2$, ist in der Butter, desgleichen im Cocosöl enthalten, auch bildet sie sich bei Fäulniß- und Oxydationsprocessen aus eiweißartigen Stoffen, namentlich Caseïn, und ist eine von den Verbindungen, welche durch Einwirkung von Salpetersäure oder Chromsäure auf Oelsäure und andere fettige Substanzen entstehen. In Uebereinstimmung mit der allgemeinen Thatsache, daß aus der Cyanverbindung eines Alkoholradicals die dem nächst höheren Gliede der Alkoholreihe zugehörige Fettsäure (als deren Nitril jene Cyanverbindung angesehen werden kann) sich darstellen läßt, erhält man Capronsäure aus Cyanamyl, indem man dieses mit weingeistigem Kali kocht, das Gemisch zur Trockne verdampft und den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure destillirt. Die Abscheidung der Capronsäure aus Butter geschieht, indem man diese durch ein Alkali verseift, die Seife mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, aus dem Gemische die flüchtigen Fettsäuren abdestillirt, das Destillat mit Barytwasser sättigt, die Lösung der Baryumsalze zur Trockne verdampft, und den trockenen Rückstand mit dem sechsfachen Gewichte Wasser auskocht; die von dem ungelöst bleibenden caprylsauren und caprinsauren Baryum abfiltrirte Flüssigkeit enthält buttersaures und capronsaures Baryum gelöst, aus welcher Lösung beim Verdampfen das capronsaure Baryum zuerst auskrystallisirt. Die Capronsäure ist eine farblose, nach Schweiß riechende, stark saure, hintennach süßlich schmeckende Flüssigkeit von 0,92 spec. Gew.; erstarrt bei + 5°, siedet bei 198°; löst sich in 96 Theilen Wasser, nach jedem Verhältniß in Alkohol. Das Baryumsalz der Capronsäure krystallisirt aus der bei 18° abgedampften Lösung in Blättchen, bei 30° in langen Nadeln; löst sich in 12,5 Gewichtstheilen kalten Wassers.

Das Leucin, Amidocapronsäure, $C_6 H_{13} NO_2$, ist zuerst von Proust als Fäulnißprodukt des Käse erkannt und Käseoxyd, darauf von Braconnot, welcher es näher untersuchte, Aposepedin benannt; später wies aber Mulder nach, daß das von Braconnot entdeckte und Leucin benannte Produkt der andauernden Einwirkung von kochender verdünnter Schwefelsäure auf Leim mit dem Aposepedin identisch sei; von da an wurde die Bezeichnung Leucin für diesen Stoff ausschließlich beibehalten. Sein sehr verbreitetes, wenn auch immer nur sparsames Vorkommen im Thierkörper (im Safte der Leber, des Pankreas, der Milz, der Thymus, des Gehirns, auch im Darmsafte, im Harn und Eiter) ist dahin zu deuten, daß er ebenso wie das gewöhnlich in Gemeinschaft mit ihm auf-

tretende Tyrosin zu den Uebergangsstoffen gehört, welche sich bei der Umsetzung der Organtheile und der Nahrung bilden. Zur Darstellung des Leucins kocht man das Nackenband des Ochsen mit verdünnter Schwefelsäure, oder man kocht 1 Kilogr. Hornspäne mit $2^1/_2$ Kilo Schwefelsäure und $6^1/_2$ Kilogr. Wasser 24 Stunden lang, übersättigt die noch heiße Flüssigkeit mit Kalk, dampft die vom Gyps abfiltrirte Flüssigkeit bis auf etwa 6 Kilogr. ein, versetzt sie mit Oxalsäure bis zur schwach sauren Reaction, filtrirt wieder und verdampft das Filtrat bis zur Krystallhaut. Die beim Erkalten sich abscheidenden, drüsenartig gruppirten gelblichen Blättchen und Körnchen bestehen größtentheils aus Leucin mit mehr oder weniger Tyrosin; sie werden mehrmals umkrystallisirt, darauf in so viel heißem Wasser gelöst, daß beim Erkalten sich nur Nadeln des schwerlöslichen Tyrosins abscheiden; die mit Thierkohle entfärbte Leucinlösung wird durch Abdampfen concentrirt, das herauskrystallisirte Leucin abgepreßt und aus heißer weingeinstiger Lösung umkrystallisirt. Die künstliche Darstellung des Leucins aus dem Aldehyd der Baldriansäure geschieht durch längeres Kochen der Ammoniakverbindung dieses Aldehyds mit Blausäure und Salzsäure. Das Leucin krystallisirt in farblosen, sich fettig anfühlenden, geruch- und geschmacklosen Blättchen oder Körnchen. In Wasser, wässrigen Säuren und Alkalien ist es leicht löslich, wenig löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Vorsichtig erhitzt, sublimirt es unverändert; bei raschem Erhitzen schmilzt es bei 170° und zersetzt sich dann in Kohlensäure und Amylamin. Mit Kalihydrat geschmolzen, giebt es Ammoniak, Wasserstoffgas und Baldriansäure; mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein erwärmt, entstehen Cyanbutyl (Valeronitril), Kohlensäure und Wasser; mit Wasser und Bleisuperoxyd giebt es Butyraldehyd und Ammoniak. Bei der Behandlung mit salpetriger Säure bildet sich die Leucinsäure, $C_6 H_{12} O_3$.

§. 85. Die Oenanthylsäure, $C_7 H_{14} O_2$, entsteht bei der Oxydation des Ricinusöls, des Wachses, des Oleïns und anderer fettartiger Körper durch Salpetersäure. Das Barymsalz der Oenanthylsäure ist in Wasser und Alkohol löslich, in Aether unlöslich. — Der Name Oenanthylsäure bezieht sich auf die früher sogenannte Oenanthsäure, deren Aethyläther sich in dem Drusenöle findet und derjenige Stoff ist, welcher nach den zuerst von Liebig und Pelouze angestellten Untersuchungen das allen Weinen gemeinschaftliche charakteristische Weinarom bedingt, nicht zu verwechseln mit dem besonderen feinen Bouquet der einzelnen Weine. Auch der Geruch der Quitten soll von diesem Aether herrühren. Zur Darstellung der Oenanthsäure verschafft man sich zunächst Weinfuselöl, indem man Wein oder mit Wasser angerührte Weinhefe vorsichtig destillirt, das Destillat rectificirt, und den bei dieser zweiten Destillation zuletzt übergehenden Antheil, welcher den Weinfusel, d. i. Oenanthäther, und freie Oenanthsäure enthält, gesondert auffängt; dieses Gemisch wird mit Kalilauge erhitzt, und die so entstandene Lösung von önanthsaurem Kalium mit Schwefelsäure zersetzt, wodurch sich die Oenanthsäure als farblose ölige Flüssigkeit abscheidet; dieselbe als wein-

geistige Lösung durch rasches Verdunsten des Weingeistes abgeschieden, erstarrt unter + 13° zu einer Masse von butterartiger Consistenz. Bei der Destillation zerfällt sie in Wasser und Anhydrid, welches bei 31° schmilzt und bei 260° siedet. Im Wein soll $^1/_{40000}$ Oenanthäther, im Getreidebranntwein $^1/_{100000}$ und daneben die dreifache Menge Oenanthsäure enthalten sein.

Die Caprylsäure, $C_8 H_{16} O_2$, ist ein gewöhnlicher Begleiter der Buttersäure und Capronsäure; auf ihr Vorkommen und ihr Entstehen aus andern Körpern hat das von Capronsäure Gesagte Anwendung. Löst man die in wenig Wasser unlöslichen Barymsalze der aus Butter dargestellten flüchtigen Fettsäuren in einer größern Menge kochenden Wassers, so krystallisirt beim Erkalten zuerst caprinsaures Barym, während das Barymsalz der Caprylsäure gelöst bleibt; hierauf und auf der Zersetzung dieses Salzes durch verdünnte Schwefelsäure beruht die Darstellung der Caprylsäure. Farblose Flüssigkeit von dicköliger Consistenz; riecht nach Schweiß; erstarrt bei + 9° krystallinisch, die Krystalle schmelzen bei + 14°; siedet bei 236°; zur Auflösung erfordert sie die 400fache Menge Wasser; in Alkohol und Aether ist sie nach jedem Verhältniß löslich. Caprylsaures Barym scheidet sich aus der heißen wässerigen Lösung in glänzenden Blättchen oder Körnern aus; das Salz löst sich in 50 Theilen kochenden Wassers, von kaltem Wasser erfordert es ungefähr 130 Theile zur Auflösung; in Alkohol und Aether ist es unlöslich. Der Aethyläther dieser Säure riecht nach Ananas.

Die Pelargonsäure, $C_9 H_{18} O_2$, benannt nach dem Vorkommen in den Blättern von Pelargonium roseum, ist eins von den Produkten der Einwirkung von Salpetersäure auf Oelsäure und andere Fette, und bildet sich namentlich auch (zugleich mit Caprinsäure) durch Oxydation von Caprinaldehyd, indem diese mit dem ätherischen Oele der Ruta graveolens identische Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure gekocht wird. Farblose, ölig schmierige, schwach buttersäureähnlich riechende Flüssigkeit, welche in der Kälte krystallinisch erstarrt, bei 7° schmilzt, bei 250° siedet, und sich in einer Kohlensäure-Atmosphäre unverändert destilliren läßt; in Wasser ist sie fast unlöslich, in Alkohol leicht löslich; auch ihr Barymsalz ist in siedendem Alkohol löslich.

Caprinsäure, $C_{10} H_{20} O_2$. Ueber das Vorkommen, die Entstehung und Darstellung dieser Säure gilt das von der Capron- und Caprylsäure Gesagte. Außerdem ist ihr Vorkommen in gewissen Fuselölen, aus deren mindestflüchtigen Theilen sie durch Kochen mit Kali und Zersetzung des so entstandenen Kaliumsalzes mit einer Säure abgeschieden wird, und ihre Entstehung aus Rautenöl zu bemerken. Farblose krystallinische Masse von schwachem Bocksgeruch; schmilzt bei 30°, siedet bei 270°; in kaltem Wasser unlöslich, in heißem schwerlöslich, in Alkohol leicht löslich. Das Barymsalz krystallisirt aus der heißen wässerigen oder alkoholischen Lösung nadelförmig; nach dem Trocknen wird es durch Wasser nach vorausgegangener Behandlung mit Alkohol benetzt.

§. 86. Die bisher betrachteten Säuren dieser Reihe unterscheiden sich von den nun folgenden dadurch, daß sie alle unzersetzt destillirt

werden können, weshalb sie als flüchtige Fettsäuren bezeichnet werden; mit Ausnahme der Caprinsäure sind sie bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, und unterscheiden sich auch dadurch von den festen Fettsäuren. Die letzteren, auch wohl „eigentliche Fettsäuren" genannt, brennen mit leuchtender Flamme, sind in Wasser unlöslich und dabei geruch- und geschmacklos. Von ihren Salzen sind nur die mit den Alkalien löslich. Ihr Schmelzpunkt steigt mit zunehmendem Kohlenstoffgehalte. Mit dem später näher zu besprechenden Glycerin bilden sie die Fette, besonders die festen Fette, deren Besprechung sich der des Glycerins anschließen wird: dabei kommen aber fast immer in einem Fette verschiedene von ihnen vor, und sie sind oft nur schwierig von einander zu trennen, so daß man früher sogar Gemische von zwei Fettsäuren für eine besondere Säure gehalten hat. Als eins der erfolgreichsten Mittel, um in einem besonderen Falle zu entscheiden, ob man es mit einer besonderen Fettsäure oder mit einem bloßen Gemenge zu thun habe, hat sich das von Liebig zuerst empfohlene Verfahren der partiellen Fällung bewährt. Diese geschieht bei nicht mehr als zwei gemengten Fettsäuren, indem man das Gemenge in Weingeist löst, die Lösung, nachdem sie bis nahe zum Sieden erhitzt ist, mit einer zur vollständigen Fällung unzulänglichen Menge einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Magnesium versetzt, das nach dem Erkalten abgeschiedene, darauf mit Alkohol abgewaschene und zwischen Fließpapier abgepreßte fettsaure Magnesium-Salz mit überschüssiger verdünnter wässeriger Salzsäure heiß zersetzt, den Schmelzpunkt der so ausgesonderten Fettsäure bestimmt, und ihn mit demjenigen des durch das essigsaure Magnesium nicht gefällten Antheils (welchen man zuerst mit einem Alkali neutralisirt, sodann mit Wasser zersetzt bis zur Verflüchtigung des Alkohols kocht und aus der Lösung durch Uebersättigen mit verdünnter Salzsäure abscheidet) vergleicht: stimmen die Schmelzpunkte der beiderlei Fettsäureportionen nicht überein, so darf man überzeugt sein, daß man es mit einem wirklichen Gemenge, also nicht mit nur einer Fettsäure zu thun hat. Liegt der Schmelzpunkt unter 53°, so wendet man zu der partiellen Fällung statt der alkoholischen Lösung von essigsaurem Magnesium eine concentrirte Lösung von essigsaurem Baryum an.

Auf die Thatsache, daß einzelne von den Fettsäuren, welche man früher für einfache und bestimmt charakterisirte Verbindungen hielt, Gemenge sind, z. B. die Margarinsäure ein Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure, wird man hingeführt, wenn man die Schmelzpunkte der verschiedenen Glieder der Fettsäurereihe mit ihrer Stellung in der Reihe vergleicht. Ist der Schmelzpunkt ein niedrigerer, als er verglichen mit demjenigen der benachbarten Glieder und nach dem allgemeinen Grundsatze der Erhöhung desselben mit vermehrter Zahl der Kohlenstoffatome sein sollte, so darf man ziemlich sicher annehmen, daß die dieses abweichende Verhalten darbietende Fettsäure ein Gemenge sei, wenn sie auch bestimmte und scharf markirte Krystallisationsverhältnisse oder wohl gar eine überwiegende Neigung zu krystallisiren darbietet. — Wir beschränken uns hier auf die nöthigsten und am genauesten bekannten Repräsentanten dieser Verbindungen.

Die Laurinsäure (Laurostearinsäure), $C_{12}\,H_{24}\,O_2$, kommt in den Lorbeerfrüchten, im Cocosöl, im Talg der Pichurimbohnen und als zusammengesetzte ätherartige Verbindung im Wallrath vor. Farb-, geruch- und geschmacklose schuppig krystallinische, aus heißer alkoholischer Lösung in nadelförmigen zu Warzen gruppirten Krystallen sich ausscheidende Substanz; schmilzt bei 43,6°; ist in Alkohol und Aether leicht löslich, in Wasser unlöslich.

Myristinsäure, $C_{14}\,H_{28}\,O_2$, benannt nach dem zuerst beobachteten Vorkommen in der Muskatbutter, d. i. dem Fette der Samenkerne von Myristica moschata, findet sich außerdem in verschiedenen anderen pflanzlichen und thierischen Fetten, namentlich in der Butter und im Wallrath. Man gewinnt sie am besten aus der Muskatbutter, indem man das aus der alkoholischen Lösung derselben herauskrystallisirende Myristin verseift und die Seife mit Salzsäure zersetzt. Sie schmilzt bei 53,8° und erstarrt aus dem geschmolzenen Zustande schuppig krystallinisch; aus der kochenden alkoholischen Lösung scheidet sie sich in perlmutterglänzenden Blättchen ab; in heißem Aether ist sie leicht, in kaltem schwer löslich; bei der Destillation zersetzt sie sich nur theilweise.

Palmitinsäure, $C_{16}\,H_{32}\,O_2$. Die meisten sowohl vegetabilischen als thierischen Fette enthalten das Glycerin dieser Säure. Im ranzigen Palmöl findet sich freie Palmitinsäure, im Wallrath ist Palmitinsäure-Cetyläther, im Bienenwachs Palmitinsäure-Ceryläther enthalten. Cetylalkohol, $C_{16}\,H_{34}\,O_2$, mit Natronkalk erhitzt giebt palmitinsaures Natrium und Wasserstoff; Oelsäure mit Kalihydrat geschmolzen giebt palmitinsaures und essigsaures Kalium. Die Darstellung der Palmitinsäure aus einem gewöhnlichen Fettgemische, welches aus Stearin, Palmitin und Oleïn besteht, geschieht, indem man das Fett durch Kochen mit Kalilauge verseift, aus dem durch Salzsäure abgeschiedenen Fettsäuregemische die Oelsäure durch Pressen möglichst entfernt, den Rückstand in Alkohol löst, aus dieser Lösung durch partielle Fällung mittelst essigsaurem Magnesium die Stearinsäure erst möglichst entfernt, den zuletzt erhaltenen Niederschlag, welcher vorzugsweise palmitinsaures Magnesium enthält, wieder mit Salzsäure zersetzt, und nachdem allenfalls das Princip der partiellen Fällung nochmals darauf in Anwendung gebracht ist, die Reinigung der Palmitinsäure durch Umkrystallisiren aus alkoholischer Lösung vollendet. — Die Palmitinsäure ist farblos (resp. weiß), in Wasser unlöslich, in heißem Alkohol und Aether leicht löslich; beim Erkalten der Lösung scheidet sich der größte Theil wieder ab, und zwar aus verdünnter Lösung in feinen Krystallnadeln, während, wenn die Lösung concentrirt war, die ganze Masse beim Erkalten erstarrt. Sie schmilzt bei 62°, aus dem geschmolzenen Zustande geht sie beim Erkalten in den schuppig krystallinischen über. Bei höherer Hitze verflüchtigt sie sich und zersetzt sich dabei um so weniger, je weniger die Hitze gesteigert ist und je weniger andauernd sie wirkt, weshalb sich hierzu das Princip der Destillation mit überhitzten Wasserdämpfen empfiehlt.

Die Margarinsäure, $C_{17}\,H_{34}\,O_2$, kommt natürlich nicht vor. Sie wird künstlich durch Kochen von Cyancetyl mit Kalilauge erhalten

und gleicht sehr der Palmitinsäure. Das, was man früher dafür hielt, hat sich als ein Gemenge von Palmitin- und Stearinsäure herausgestellt.

Stearinsäure (Talgsäure), $C_{18} H_{36} O_2$. Von ihrem Vorkommen gilt das über die Palmitinsäure Gesagte, und sind namentlich die früheren Ansichten, wonach das Glycerid dieser Säure auf die thierischen Talgarten beschränkt sein sollte, während der feste Theil der Schmalzarten und der pflanzlichen fetten Oele für Margarin galt, dahin zu berichtigen, daß Stearinsäure-Glycerid ein allgemein verbreiteter Bestandtheil der thierischen und pflanzlichen Fette ist. Besonders reich daran ist Hirsch-, Schaf-, Ziegen-, Rinder-Talg, überhaupt die thierischen Talgarten, und unter den Pflanzenfetten Cacaobutter. Zur Darstellung der Stearinsäure wird Talg mit Kalilauge, welche $^1/_3$ des angewandten Talges an Kalihydrat enthält, verseift, die kochende wässerige Lösung der Seife mit Salzsäure vermischt, die so ausgeschiedene Stearinsäure, nachdem sie mit Wasser gewaschen ist, in heißem Alkohol gelöst, nach dem Erkalten abgepreßt und so oft von Neuem aus alkoholischer Lösung krystallisirt, bis der Schmelzpunkt 69,2° ist; so lange er noch weniger beträgt, ist noch Palmitinsäure oder eine andere Fettsäure beigemischt. Auch kann man zur vollständigen Trennung von den übrigen Fettsäuren das Princip der partiellen Fällung in Anwendung bringen. Oder man vermischt die Lösung einer Kali- oder Natronseife mit überschüssigem Wasser, wodurch saures fettsaures Alkali gefällt wird, während freies Alkali und neutrales fettsaures Salz gelöst bleiben; aus dieser Lösung erhält man, wenn man sie neutralisirt und ferner mit Wasser verdünnt, wiederum einen Niederschlag von saurem fettsaurem Alkali; werden diese Niederschläge in heißem Alkohol gelöst, so scheidet sich beim Erkalten vorzugsweise saures stearinsaures Salz ab; die daraus durch Salzsäure abgeschiedene Fettsäure wird so oft aus alkoholischer Lösung umkrystallisirt, bis sie den Schmelzpunkt der reinen Stearinsäure zeigt. — Mit den andern festen Fettsäuren hat die Stearinsäure Farblosigkeit, Geruch- und Geschmacklosigkeit und Unlöslichkeit in Wasser gemein. Je nach den Bedingungen, unter welchen sie krystallisirt, sind die Krystalle nadelförmig oder blätterig. In heißem Alkohol und Aether ist sie leicht löslich; die alkoholische Lösung röthet Lakmus, welches Verhalten die Stearinsäure auch mit den andern bisher abgehandelten Fettsäuren theilt; sie schmilzt bei 69,2°. Der Destillation unterworfen geht ein Theil unzersetzt über, ein anderer Theil zersetzt sich in verschiedene Produkte, deren mehrere den charakteristischen Geruch der Stearinlichtschnuppe oder der beim starken Erhitzen stearinsäurehaltiger Gemische sich entwickelnden Dämpfe bedingen; es befinden sich unter diesen Zersetzungsprodukten verschiedene Kohlenwasserstoffe, Stearin, Buttersäure und andere niederere Glieder der Fettsäurereihe, auch Kohlensäure und Wasser. Von schwacher Salpetersäure wird sie nicht angegriffen; beim Kochen mit stärkerer Salpetersäure giebt sie als Zersetzungsprodukte theils niedrigere Glieder der Fettsäurereihe, theils Korksäure, Bernsteinsäure und Oxalsäure. — Die stearinsauren Salze bieten im Allgemeinen dieselben Eigenschaften dar, wie die entsprechenden Verbindungen der andern nicht flüchtigen Fettsäuren. Die

Kalium- oder Natriumverbindungen gehören zu den Hauptbestandtheilen der gewöhnlichen Seifen. Sie sind in Wasser löslich; aus diesen Lösungen schlägt sich beim Vermischen mit überschüssigem Wasser saures fettsaures Salz nieder. Durch Kochsalz, Chlorkalium, Salmiak, desgl. durch Salpeter, schwefelsaures Natrium und ähnliche Salze werden die stearinsauren Alkalien aus der wässerigen Lösung abgeschieden. Die übrigen Salze der Stearinsäure sind unlöslich. Lösliche Salze der übrigen Metalle mit einer Seifenlösung vermischt geben einen Niederschlag, welcher aus einer Verbindung der Fettsäure mit dem betreffenden Metalle besteht; stearinsaures Kalium z. B. und Gypslösung zersetzen sich so, daß schwefelsaures Kalium gelöst bleibt und stearinsaures Calcium gefällt wird.

Bei der fabrikmäßigen Darstellung der unter dem Namen Stearinsäure im Handel vorkommenden und hauptsächlich zu den bekannten Stearinkerzen verwendeten festen Fettsäuren bindet man sich nicht an einzelne besondere Fettsäuren, sondern wählt die wohlfeilsten Materialien und ist nur darauf bedacht, mit den ökonomischsten Mitteln ein Fabrikat daraus zu gewinnen, welches die dem Verwendungszwecke entsprechendsten Eigenschaften, so namentlich den für Stearinlichte erforderlichen Grad von Schwerschmelzbarkeit hat, gleichgültig ob es Stearinsäure, Palmitinsäure, Laurinsäure oder ein nach unbestimmtem Verhältniß zusammengesetztes Gemenge verschiedener Säuren dieser Art ist. Ursprünglich beschränkte man sich darauf, aus dem Talg die flüssigen Theile zu entfernen; die aus dem festeren Theile fabricirten Kerzen bestanden also nicht aus Stearinsäure, sondern aus einem unverseiften an Stearin möglichst reichen Fette. Nachdem man aber erkannt hatte, daß der Schmelzpunkt der Stearinsäure beträchtlich höher liegt als derjenige des unverseiften Stearins, jene auch viel reiner sich darstellen lasse, und die daraus gefertigten Kerzen durch das aus dem Leuchtmateriale entfernte Glycerin wesentliche Vorzüge darbieten, wodurch sie an Schönheit und sonstigem Werthe den Wachskerzen nahe kommen, wurde die Fabrikation der festen Fettsäuren zum Gegenstande einer wichtigen und umfangreichen Industrie. Als Material zur Fabrikation dient besonders das durch seine Wohlfeilheit sich empfehlende Palmöl, ein durch beigemengte Substanzen orangegelb gefärbtes und eigenthümlich aromatisch riechendes Fett von butterartiger Consistenz, welches aus den Früchten der Oelpalme, Elais guianensis, durch Auskochen derselben mit Wasser gewonnen wird. Die Hauptbestandtheile desselben sind Glyceride von Oelsäure und Palmitinsäure; die Abscheidung und Reinigung ist zunächst Aufgabe der Fabrikation, während die als Nebenprodukt abfallende Oelsäure zur Seifenfabrikation verwendet wird. Die Fabrikation beruht auf der Verseifung des Fettes mittelst Kalk, Zersetzung der gebildeten Kalkseife mittelst Schwefelsäure, und Trennung der festen Theile des Fettsäuregemisches von den flüssigen durch mechanische Hülfsmittel. Der Verseifungsproceß geschieht gewöhnlich so, daß man das zu verseifende Fett nebst dem anderthalbfachen Gewichte Wasser in hölzerne mit Blei ausgeschlagene Bottiche bringt, aus einem am Boden liegenden durchlöcherten

Rohre Wasserdämpfe einströmen läßt, nach dem Schmelzen des Fettes Kalkmilch, auf 100 Gewichtstheile Fette etwa 12 Theile Aetzkalk enthaltend, zusetzt, und darauf das Erhitzen des Bottichinhaltes durch einströmende Wasserdämpfe fortsetzt, bis die Kalkseife vollständig gebildet ist. Sie wird nun mit Schaumkellen herausgenommen, und noch warm in einem besonderen Gefäße mit einer dem angewandten Kalke entsprechenden Menge verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Das Fettsäuregemisch nimmt man nach dem Erstarren von der Flüssigkeit ab, befreit es durch Waschen mit warmem Wasser von der noch adhärirenden Schwefelsäure, schmilzt es wieder, und läßt es in geräumigen Gefäßen langsam erkalten. Man erhält hierdurch eine großblätterige Krystallmasse, welche, nachdem sie durch eine geeignete Schneidevorrichtung zu dünnen Scheiben zerkleinert ist, mittelst der hydraulischen Presse zuerst kalt, nachher bei einer gegen 50° gesteigerten Temperatur stark abgepreßt wird. — Die zum Verseifen erforderliche Kalkmenge und entsprechend die zur Zersetzung der Kalkseife nöthige Schwefelsäuremenge ist eine beträchtlich verminderte, wenn man statt der Temperatur des siedenden Wassers eine höhere Temperatur wirken läßt, indem man geschlossene Gefäße und Wasserdämpfe bis zu einer Spannkraft von 6 Atmosphären anwendet. Anstatt durch Verseifung aus den Fetten die Fettsäure zu gewinnen, bedient man sich in manchen Fabriken der zersetzenden Einwirkung der Schwefelsäure. Das Fett wird in einem gußeißernen Kessel mit 6 Procent seines Gewichtes concentrirter Schwefelsäure einer Temperatur von 160° ausgesetzt; es bildet sich Glycerinschwefelsäure, welche sich bei dieser Temperatur theilweise zersetzt, so daß das Gemisch sich schwärzt und Schwefligsäure-Anhydrid entweicht. Die Masse wird darauf mit Wasser ausgewaschen und mit Hülfe hindurchgeleiteter überhitzter Wasserdämpfe von 250° der Destillation unterworfen. Die weitere Behandlung des Destillats, um den flüssigen Theil des Fettsäuregemisches von dem festen zu trennen, geschieht wie bei dem aus Kalkseife abgeschiedenen Produkte durch kaltes und warmes Pressen. — Endlich ist hier noch die in neuerer Zeit sehr viel angewandte Fabrikation der Stearinsäure durch Einwirkung überhitzten Wasserdampfes auf Fette zu erwähnen.

Arachinsäure, $C_{20} H_{40} O_2$, ist in dem fetten Oele der Erdmandel (Arachis hypogaea), vielleicht auch in der Butter, enthalten. Sie krystallisirt in kleinen glänzenden Blättchen; schmilzt bei 75°; ist in kaltem Alkohol wenig, in heißem Alkohol und Aether leicht löslich.

Cerotinsäure, $C_{27} H_{54} O_2$. Der in Alkohol lösliche Theil des Bienenwachses, etwa 22 Proc. betragend, besteht hauptsächlich aus dieser Verbindung. Die Reindarstellung derselben geschieht durch Fällen des heißen alkoholischen Auszuges von Bienenwachs mit einer heißen alkoholischen Bleizuckerlösung, Zerlegung des mit Alkohol und Aether ausgewaschenen Niederschlages durch Essigsäure, und Umkrystallisiren der so ausgeschiedenen Cerotinsäure aus heißer alkoholischer Lösung. Sie ist körnig krystallinisch, schmilzt bei 78° und läßt sich unzersetzt destilliren. Das chinesische Wachs, von Coccus ceriferus herstammend, ist Cerotinsäurecerylätber, aus welchem sich durch Schmelzen mit Kalihydrat cerotinsaures Kalium und Cerylalkohol bildet.

Melissinsäure, $C_{30}H_{60}O_2$. Der in Alkohol unlösliche Theil des Bienenwachses ist Palmitinsäure-Myricyläther; derselbe giebt durch Schmelzen mit Kalihydrat palmitinsaures Kalium und Myricylalkohol, $C_{30}H_{62}O$, aus welchem durch Erhitzen mit Natronkalk und Zerlegung des hierbei sich bildenden melissinsauren Salzes mit einer Säure die Melissinsäure frei gemacht wird. Von der Cerotinsäure, der sie im Uebrigen sehr gleicht, unterscheidet sie sich hauptsächlich durch ihren Schmelzpunkt, der bei 88° liegt.

Die Verbindungen der eigentlichen Fettsäuren mit Metallen werden wir bei den Fetten näher zu berücksichtigen haben.

4. Aldehyde der Fettsäuren $C_nH_{2n}O$.

§. 87. Die Aldehyde bilden eine eigenthümliche Gruppe von Verbindungen, welche in nächster Beziehung zu den Alkoholen und Säuren stehen, die gewissermaßen als Mittelglied zwischen beiden anzusehen sind. Ihr Name ist zusammengezogen aus Alkohol dehydrogenisatus und deutet also schon an, daß sie aus den Alkoholen entstehen durch Entziehung von Wasserstoff. Dies geschieht bei vorsichtiger Oxydation, bei welcher die in den Alkoholen enthaltene Gruppe CH_2OH in COH verwandelt wird. Durch Oxydation werden die Aldehyde in Säuren verwandelt; mit Wasserstoff im Entstehungsmomente gehen sie wieder in die Alkohole über. Alle Aldehyde vereinigen sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu krystallisirbaren Verbindungen, welches Verhalten mit Vortheil zu ihrer Reindarstellung benutzt wird, da sie durch stärkere Säuren aus diesen Verbindungen wieder abgeschieden werden. Die Aldehyde reduciren Silbersalze, wobei sich das Silber als glänzender Spiegel an der Glaswand abscheidet.

Formaldehyd, Methylaldehyd, CH_2O, entsteht, wenn Dämpfe von Methylalkohol mit Luft gemischt über eine anfangs erhitzte Platinspirale geleitet werden; die letztere wird stärker glühend und fährt fort zu glühen. Außerdem bildet es sich bei der Destillation von ameisensaurem oder glycolsaurem Calcium ꝛc. Dies Aldehyd scheint nur in höherer Temperatur gasförmig existiren zu können. Bei gewöhnlicher Temperatur polymerisirt es sich, d. h. es treten mehrere Moleküle, hier drei, zusammen, welche eine weiße undeutlich krystallinische Masse bilden, Oxymethylen $C_3H_6O_3$.

Acetaldehyd, C_2H_4O. Es bildet sich bei vielen Zersetzungen des Weingeistes, besonders bei allen Arten der unvollkommenen Oxydation desselben; aber auch bei der durch Hitze oder Oxydationsmittel bewirkten Zersetzung vieler anderer Körper tritt es als Nebenprodukt auf. Um es darzustellen, oxydirt man den Weingeist entweder mit Braunstein und Schwefelsäure oder man unterwirft ein Gemisch von 4 Th. Schwefelsäure, 12 Th. Wasser und 3 Th. Alkohol, welches unter guter Abkühlung mit 3 Th. saurem chromsaurem Kalium gemengt wird, der Destillation aus einer geräumigen Retorte, und leitet die gut entwässerten

Dämpfe in Aether, worauf man die ätherische Lösung mit Ammoniak sättigt; es scheidet sich dann eine in Aether unlösliche Verbindung, das Aldehyd-Ammoniak, $C_2 H_7 NO$, ab, aus welcher durch Destillation mit einer stärkern Säure das Aldehyd getrennt wird, worauf es durch Rectification über Chlorcalcium zu entwässern ist. — Es stellt im reinen Zustande eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit von 0,807 spec. Gew. dar, welche bei 21° siedet, eigenthümlich ätherartig erstickend riecht, nicht sauer reagirt, mit Wasser, Weingeist und Aether sich in allen Verhältnissen unter Wärmeentwickelung mischt. — Das Aldehyd hat große Neigung in polymere Körper überzugehen; durch Spuren gewisser Reagentien (Salzsäure, Schwefelsäure ꝛc.) wird es in Paraldehyd $C_6 H_{12} O_3$, unter 0° in Metaldehyd umgewandelt. Mit Alkalien, besonders bei Gegenwart von Weingeist, liefert es harzartige Körper, Aldehydharz. — Unter den Derivaten des Acetaldehyds sind noch das Acetal und das Chloral zu nennen. Das Acetal, $C_6 H_{14} O_2$, bildet sich bei der langsamen Oxydation des Weingeistes und ist daher im Rohspiritus enthalten. Es soll der Körper sein, der den alten Weinen den ihnen eigenthümlichen Geruch verleiht. Das Chloral oder Trichloraldehyd, $C Cl_3 . CHO$, erhält man durch vollständiges Sättigen von Aethylalkohol mit trocknem Chlorgas; das erhaltene krystallinische Produkt wird unter Zusatz von Schwefelsäure destillirt. Es ist eine farblose Flüssigkeit von durchdringendem Geruch und 1,502 spec. Gew.; siedet bei 94,4°. Mit Wasser verbindet es sich zu Chloralhydrat, welches farblose Nadeln bildet. Das Chloral sowie das Chloralhydrat finden als Arzneimittel Anwendung; sie wirken schmerzstillend, beruhigend und einschläfernd, eine Wirkung, deren Ursache man in dem Umstande sucht, daß das alkalische Blut sie allmälig in Chloroform umwandelt. Das Chloral wird nämlich durch wässerige Alkalien in Chloroform und Ameisensäure zerlegt.

Die übrigen hierher gehörenden Aldehyde, die alle auf dieselbe Weise aus den entsprechenden Alkoholen dargestellt werden, haben für uns weiter kein Interesse.

§. 88. Ketone. Zu den Aldehyden steht in naher Beziehung eine Gruppe von Körpern, die als Aldehyde angesehen werden können, in denen der Wasserstoff der den Aldehyden gemeinsamen Gruppe $C O H$ durch ein einwerthiges Radikal vertreten ist, so daß sie aus zwei einwerthigen durch $C O$ (Kohlenoxyd) zusammengehaltenen Gruppen bestehen. Man nennt diese Verbindungen Ketone oder Acetone. Sie bilden sich bei langsamer Oxydation der secundären Alkohole sowie bei der trocknen Destillation gewisser Salze der Fettsäuren. Mit Wasserstoff im Entstehungszustande gehen sie wieder in die betreffenden Alkohole über. Ebenso wie die Aldehyde bilden die meisten von ihnen krystallisirende Verbindungen mit sauren schwefligsauren Alkalien. Der bekannteste unter diesen Körpern ist das Aceton, $C_3 H_6 O = CH_3 . CO . CH_3$ (Dimethylketon), eines der hauptsächlichsten Produkte, welche bei der trocknen Destillation essigsaurer Salze entstehen, wobei kohlensaures Salz zurückbleibt. Durch Rectification der destillirten Flüssigkeit zuerst über Kalk,

welcher freie Säuren zurückhält, und dann über Chlorcalcium zur Entwässerung, wird das Aceton gereinigt. Es ist eine farblose, im Geruch an den Essigäther erinnernde Flüssigkeit, welche bei 58° siedet und ein spec. Gew. von 0,814 hat. Auch bei der trocknen Destillation indifferenter Kohlehydrate mit Kalk bildet sich Aceton neben andern Stoffen; auch im rohen Holzessig ist es enthalten. Wird es mit saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure oxydirt, so liefert es Ameisensäure und Essigsäure. — Gemischte Acetone entstehen, wenn Salze zweier verschiedener Säuren der trocknen Destillation unterworfen werden; sie enthalten also zwei verschiedene Radikale, z. B. Methylpropylketon = $CH_3 . CO . C_3H_7$.

Zweite Gruppe.

Kohlenwasserstoffe und Derivate der Reihe C_nH_{2n} (Aethylenreihe).

§. 89. Die hierher gehörenden Kohlenwasserstoffe unterscheiden sich von denen der vorhergehenden Reihe, wie sich schon aus der allgemeinen Formel ergiebt, durch einen Mindergehalt von 2 Atomen Wasserstoff. Das niedrigste Glied CH_2 ist nicht bekannt; das nächstfolgende, C_2H_4, scheint aus zwei durch doppelte Bindung vereinigten Gruppen, $CH_2 = CH_2$, zu bestehen. In ihren Verbindungen mit andern Elementen oder Gruppen scheint einfache Bindung einzutreten, so daß dann zwei Affinitäten frei werden, weshalb diese Kohlenwasserstoffe auch als zweiwerthige Radicale angesehen werden können. Ihre Verbindungen mit zwei einwerthigen Atomen sind gewissen Substitutionsprodukten der vorhergehenden Kohlenwasserstoffe isomer und vielleicht sogar identisch mit diesen. — Wir haben nur einige wenige in diese Gruppe gehörende Verbindungen zu berücksichtigen.

Das Aethylen, Elayl, ölbildendes Gas, C_2H_4, ist ein aus vielen organischen Verbindungen namentlich durch trockne Destillation hervorgehendes Zersetzungsprodukt. Es ist u. a. ein wesentlicher Bestandtheil des leuchtenden Theils der gewöhnlichen Flammen und des aus Steinkohlen, Harz, Oel rc. dargestellten Leuchtgases. — Als Erzeugniß von ganz unorganischen Materialien hat man es (neben Grubengas und Spuren von Naphtalin) durch Hinüberleiten eines Gemisches von Schwefelkohlenstoffdampf, Schwefelwasserstoff und Kohlenoxydgas über glühendes Eisen gewonnen. Aus Alkohol entsteht dasselbe, wenn man diesen mit so viel Schwefelsäure und von solcher Concentration erhitzt, daß das Gemisch bei 165° siedet. Das den Proceß störende Aufschäumen der Masse wird vermieden, indem man dem Gemisch von 1 Theil Weingeist und 3 Theilen Schwefelsäure eine hinreichende Menge Sand beimengt, so daß daraus ein dicker Brei entsteht, der in einem

Kolben mit Gasleitungsrohr erhitzt wird; Kalilauge, durch welche man das Gas vor seiner Aufsammlung leitet, entzieht demselben beigemengte schweflige Säure, Kohlensäure ꝛc. Fast ohne anderweitige Zersetzungsprodukte erhält man es, wenn man in eine bei 165° siedende wässerige Schwefelsäure den Dampf von 85procentigem Alkohol eintreten läßt und den Siedepunkt bei dieser Temperatur zu erhalten sucht. — Das Aethylen ist ein farbloses Gas von eigenthümlichem Geruch; wirkt eingeathmet betäubend; sein spec. Gew. ist = 0,978. Bei — 110° läßt es sich condensiren. Es läßt sich leicht entzünden und brennt mit stark rußender Flamme. Da 1 Volum des Gases 2 Volumina Wasserstoffgas und 1 Volumen Kohlenstoffgas verdichtet enthält, so gehören zur Verbrennung von 1 Volum desselben 3 Volumina Sauerstoffgas; beide Gase in diesem Verhältniß gemischt sind ein sehr explosives Gasgemisch. — Von Schwefelsäure-Anhydrid wird es unter starker Wärmeentwicklung reichlich absorbirt, indem sich Carbylsulfat bildet. Auch concentrirte englische Schwefelsäure absorbirt es und bildet damit Aethylschwefelsäure, aus welcher, wie schon früher erwähnt, Aethylalkohol gewonnen werden kann. Entzündet man ein im Dunkeln über Wasser bereitetes Gemenge von 1 Vol. Aethylen und 2 Vol. Chlor, so verbindet sich unter schöner durch das Gasgemisch langsam fortschreitender Verbrennungserscheinung das Chlor mit dem Wasserstoff, während die Kohle als Ruß abgeschieden wird. — Mit seinem gleichen Volum feuchten Chlorgases im diffusen Tageslichte gemengt, verwandelt sich das Aethylen in Aethylenchlorür, $C_2 H_4 Cl_2$, eine unter dem Namen Elaylchlorür als schmerzstillendes Mittel bekannt gewordene Verbindung, von welcher, weil sie mit Wasser in Berührung in öligen Tropfen erscheint, das Aethylen den früheren Namen ölbildendes Gas erhalten hatte. Am besten stellt man es dar, indem man Aethylen in ein schwach erwärmtes Gemisch von 2 Th. Kochsalz, 3 Th. Braunstein, 4 Th. Wasser und 5 Th. Schwefelsäure leitet, und nachdem die Dämpfe erst durch Abkühlung verdichtet waren, das Elaylchlorür abdestillirt. Es ist eine farblose Flüssigkeit von angenehm süßlichem Geruch, brennendem Geschmack, 1,274 spec. Gew. bei 0°; siedet bei 85°, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich. Es verbrennt mit grüngesäumter Flamme. Durch Einwirkung von Chlor auf Elaylchlorür entstehen verschiedene Substitutionsprodukte, indem ein Wasserstoffatom nach dem andern durch Chlor ersetzt wird; das Endprodukt dieser Einwirkung ist die Verbindung $C_2 Cl_6$. Weingeistige Kalilauge zersetzt das Elaylchlorür, indem sich Chlorkalium und Chloräthylen, $C_2 H_3 Cl$, bilden, welches letztere aus der Flüssigkeit beim Erwärmen gasförmig entweicht. — Leitet man Aethylen durch ein glühendes Rohr, so setzt sich Kohle ab und es entweicht Grubengas. Dieser Zersetzungsproceß ist schon darum interessant, weil er auf ähnliche Weise in der gewöhnlichen leuchtenden Flamme stattfindet, wobei die als Zersetzungsprodukt ausgeschiedene Kohle das Leuchten bedingt.

Das Propylen, $C_3 H_6$, welches auch wohl als die Wasserstoffverbindung eines Radicals Allyl ($C_3 H_5$) angesehen wird, ist ein Bestandtheil des Leuchtgases und besonders reichlich (neben Grubengas und

Kohlensäure) unter den gasförmigen Produkten enthalten, welche sich bilden, wenn man Amylalkohol dampfförmig durch ein schwach rothglühendes Rohr treibt. Es ist ein farbloses dem Aethylen ähnlich riechendes Gas, welches sich verdichten läßt, aber bei — 40° noch nicht flüssig ist. Gegen Chlor und Brom verhält es sich ähnlich dem Aethylen. — Vom Propylen weiter aufwärts steigend folgt zunächst das Butylen, $C_4 H_8$, dann das Amylen, $C_5 H_{10}$ 2c.

§. 90. Von den zu dieser Reihe gehörenden Alkoholen der allgemeinen Formel $C_n H_{2n} O$ ist bis jetzt nur der Allylalkohol, $C_3 H_6 O$, bekannt, den man auch für das Oxyd des Propylens halten kann. Zu seiner Darstellung erhitzt man 4 Theile Glycerin mit 1 Theil krystallisirter Oxalsäure allmälig bis auf 260°. Dabei geht zuerst wässerige Ameisensäure, dann Allylalkohol über. Das zwischen 195° und 260° übergegangene Destillat wird besonders aufgefangen und von neuem destillirt. Das Destillat wird mit kohlensaurem Kalium und Kaliumhydroxyd gereinigt. Der Allylalkohol ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit von 0,858 spec. Gew. bei 0°; er siedet bei 96—97° und mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser. — Von den Derivaten des Allylalkohols ist am bekanntesten das Schwefelallyl, Knoblauchöl, $(C_3 H_5)^2 S$. Dasselbe findet sich in verschiedenen scharf riechenden Pflanzen, dem Knoblauch, den Zwiebeln, in Erysimum Alliaria, Iberis amara, Lepidium ruderale, Raphanus sativus 2c. theils fertig gebildet, theils so, daß es sich erst durch einen besonderen Gährungsproceß aus an und für sich nicht riechenden Schwefelverbindungen dieser Pflanzen bildet. Behandelt man das entwässerte ätherische Oel, welches man durch Destillation gestoßenen Knoblauchs mit Wasser erhält, mit Kalium, bis die Gasentwickelung aufgehört hat, so destillirt beim Erwärmen Schwefelallyl über. Auch erhält man es aus Rhodanallyl (siehe weiter unten bei den Cyanverbindungen), indem man dieses in einem zugeschmolzenen Glasrohr mit einfach Schwefelkalium eine Zeit lang auf 120° erhitzt und es vorher von dem gebildeten Rhodankalium abdestillirt. Es ist ein farbloses, widerlich knoblauchartig riechendes, im Wasser fast unlösliches, in Alkohol und Aether lösliches Oel, welches bei 140° siedet. Eine weingeistige Lösung von salpetersaurem Silber giebt damit einen krystallinischen Niederschlag von der Zusammensetzung $(C_3 H_5)^2 S + 2\, AgNO_3$.

§. 91. Die Säuren dieser Reihe, die alle einbasisch sind, haben die allgemeine Formel $C_n H_{2n-2} O_2$. Zu beachten sind folgende von ihnen:

Die Acrylsäure, $C_3 H_4 O_2$. Das später zu erwähnende Aldehyd dieser Säure, das Acroleïn, oxydirt sich durch die Einwirkung von Silberoxyd; aus dem so entstandenen acrylsauren Silber wird die Säure durch Schwefelwasserstoff abgeschieden. Sie riecht angenehm sauer, an Essig erinnernd, mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen, siedet bei etwas über 100°; wird durch Salpetersäure und andere oxydirende Substanzen in Essigsäure und Ameisensäure verwandelt; mit Kalihydrat erhitzt giebt sie dieselben Produkte und zugleich Wasserstoff.

Angelicasäure, $C_5 H_8 O_2$, ist in der Wurzel von Angelica Archangelica und anderer Umbelliferen enthalten. Das ätherische Oel in den Blüthen der römischen Kamille, Anthemis nobilis, besteht aus einem Kohlenwasserstoff, $C_{10} H_{16}$, und dem Aldehyd der Angelicasäure, $C_5 H_8 O$. Erhitzt man römisches Kamillenöl vorsichtig mit Kalihydrat, bis nach einiger Zeit eine deutliche Reaction eingetreten ist, wobei der Kohlenwasserstoff nebst Wasserstoffgas entweicht und Temperaturerhöhung stattfindet, so ist nachher in dem Rückstande angelicasaures Kalium enthalten. Aus Angelicawurzel wird die Angelicasäure dargestellt, indem man die Wurzel mit Kalkmilch auskocht, das abgedampfte Filtrat mit Schwefelsäure destillirt; in dem Destillate ist Essigsäure, Baldriansäure und Angelicasäure enthalten, letztere theils krystallisirt in dem Halse der Retorte, theils in der übergegangenen Flüssigkeit gelöst, woraus sie durch starkes Abkühlen ausgeschieden wird. — Die Angelicasäure krystallisirt in langen farblosen Nadeln und Prismen, riecht aromatisch säuerlich und schmeckt stechend sauer. Sie schmilzt bei 45° zu einem farblosen auf Wasser schwimmenden Oele; beim Erkalten erstarrt sie krystallinisch, siedet bei 191° und läßt sich unzersetzt destilliren. In kaltem Wasser ist sie wenig, in kochendem Wasser, Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen leicht löslich. Mit schmelzendem Kalihydrat zersetzt sie sich in Wasserstoff, Essigsäure und Propionsäure.

Hypogäasäure, Physetölsäure, $C_{16} H_{30} O_2$, ist bis jetzt nur in dem Erdnußöle und dem flüssigbleibenden Theile des aus der Kopfhöhle des Physeter macrocephalus ausfließenden Fettgemisches nachgewiesen worden. Farb- und geruchlos, krystallinisch; schmilzt bei 33°; wird namentlich bei erhöhter Temperatur an der Luft unter Sauerstoffabsorption gelb und thranig riechend. Beim vorsichtigen Erwärmen mit Salpetersäure geht sie in die bei 39° schmelzende ihr isomere Gaïdinsäure über.

Oelsäure, Elaïnsäure, Oleïnsäure, $C_{18} H_{34} O_2$. Das Glycerid dieser im freien Zustande bei nicht vollkommener Reinheit höchst veränderlichen Säure ist ein Bestandtheil fast aller natürlichen Fettgemische und besonders reichlich in den bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibenden fetten Oelen (wenigstens der nicht trocknenden) enthalten. Unreine Oelsäure, wie sie z. B. als Nebenprodukt bei der Stearinsäurefabrikation gewonnen wird, ist leicht darzustellen; man braucht nur die aus einem oleïnhaltigen Fettgemische dargestellte Seife durch eine Säure zu zersetzen, und von dem abgeschiedenen Gemenge von Fettsäuren den flüssigen Theil, welcher die Oelsäure enthält, abzupressen. Reiner erhält man sie, indem man ein nicht trocknendes fettes Oel durch Digeriren mit Bleioxyd in Pflaster verwandelt, dasselbe auswäscht und mit Aether auszieht, welcher das ölsaure Blei auflöst; zu dieser Lösung setzt man Salzsäure, und verdunstet die vom Chlorblei abgegossene Flüssigkeit, wobei als Rückstand eine Oelsäure bleibt, welche zur Entfernung der noch beigemengten Zersetzungsprodukte in Ammoniak gelöst und mit Chlorbaryum versetzt wird; das gefällte ölsaure Baryum reinigt man durch Umkrystallisiren aus weingeistiger Lösung, und zersetzt es bei

Abschluß der Luft mit Weinsäure. — Die vollkommen reine Oelsäure ist eine farb-, geruch- und geschmacklose ölige Flüssigkeit, welche bei + 4° erstarrt, aber erst bei + 14° wieder schmilzt. Sie reagirt selbst in alkoholischer Lösung nicht sauer; kommt sie aber mit Sauerstoff in Berührung, so nimmt sie sogleich saure Reaction an. In Wasser ist sie sehr schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. — Der Destillation unterworfen zersetzt sie sich; unter den dabei auftretenden Produkten sind außer Kohlenwasserstoffen, Kohlensäure und im Rückstande bleibender Kohle hauptsächlich Essigsäure, Caprylsäure, Caprinsäure und Brenzölsäure (Sebacinsäure) enthalten. — Die Oelsäure absorbirt an der Luft begierig Sauerstoff, und nimmt dadurch dunkle Färbung, ranzigen Geruch, scharfen Geschmack und saure Reaction an. Durch concentrirte Salpetersäure wird sie heftig angegriffen, wobei sich eine Menge anderer Säuren bilden. Mit Kalihydrat geschmolzen zersetzt sie sich in Palmitinsäure, Essigsäure und Wasserstoffgas. — Durch salpetrige Säure wird die Oelsäure in die ihr isomere Elaïdinsäure umgewandelt. Diese Umwandlung hat ganz den Charakter einer Contactwirkung, da eine kleine Menge salpetriger Säure genügt, eine große Menge Elaïdinsäure hervorzubringen, ohne daß irgend eine Art von Zersetzung oder sonstiger chemischer Veränderung dabei stattfindet. Die Elaïdinsäure unterscheidet sich von der Oelsäure hauptsächlich dadurch, daß sie erst bei 44° schmilzt, und bei der Destillation ein großer Theil sich unzersetzt verflüchtigt. Wird sie längere Zeit der Temperatur von 65° ausgesetzt, so absorbirt sie Sauerstoff aus der Luft, und bleibt nach dem Erkalten flüssig, ohne durch salpetrige Säure wieder fest zu werden. — Die neutralen Salze der Oelsäure mit den Alkalimetallen sind in Wasser löslich; durch Kochsalz 2c. werden sie aus der wässerigen Lösung abgeschieden. Das Kaliumsalz, Bestandtheil der gewöhnlichen Schmierseifen, zeichnet sich vor dem Natriumsalze, welches zu den Hauptbestandtheilen der gewöhnlichen festen Seifen gehört, durch Zerfließlichkeit aus. Die Salze der Oelsäure mit den übrigen Metallen sind in Alkohol und Aether löslich; das Bleisalz bildet den Hauptbestandtheil des gewöhnlichen Bleipflasters; die Kupferverbindung färbt große Mengen Oel lebhaft grün.

Die Erucasäure, Brassinsäure, $C_{22} H_{42} O_2$, findet sich in dem fetten Oele des Senfsamens und im Rüböl. — Der Oelsäure sehr ähnlich verhalten sich die Leinölsäure und die Ricinusölsäure, $C_{18} H_{34} O_3$. Beide werden ähnlich wie die Oelsäure aus den betreffenden Oelen dargestellt.

§. 92. Gleich den Alkoholen der Sumpfgasreihe geben auch die dieser Reihe angehörenden Alkohole bei vorsichtiger Oxydation Aldehyde. Das bekannteste dieser Aldehyde ist das Acroleïn, $C_3 H_4 O$, also das Aldehyd des Allylalkohols, aus dem es sich durch vorsichtige Oxydation gewinnen läßt. Am leichtesten und reichlichsten bildet es sich bei der Destillation von 1 Theil Glycerin mit 2 Theilen saurem schwefelsaurem Kalium. Es ist eine farblose brennend schmeckende Flüssigkeit, deren Dampf stechend scharf riecht und die Augen stark zu Thränen reizt; es siedet bei 52°, löst sich in 40 Theilen Wasser, noch weniger in Aether.

Beim Aufbewahren in verschlossenen Gefäßen, namentlich in Berührung mit Wasser, verwandelt es sich in eine farblose, allen Auflösungsmitteln widerstehende amorphe Masse und in einen harzigen Körper, wobei zugleich Acrylsäure, Essigsäure und Ameisensäure entstehen. Mit Wasserstoff im Entstehungszustande giebt es Allylalkohol.

Werden Acroleïndämpfe in Ammoniak geleitet, so bildet sich Acroleïn-Ammoniak, $C_6 H_9 NO$. Beim Erhitzen dieser Verbindung sowie des ihr homologen Krotonaldehyd-Ammoniaks entstehen basische Verbindungen, die mit dem Namen Pyridinbasen bezeichnet werden und nach der allgemeinen Formel $C_n H_{2n-5} N$ zusammengesetzt sind. Diese sind insofern beachtenswerth, als sie sich unter den Produkten der trocknen Destillation verschiedener organischer Stoffe wie Steinkohlen, Torf &c., besonders aber der Knochen befinden. Sie werden aus diesen Produkten mit Schwefelsäure ausgezogen, durch Alkalien wieder frei gemacht und durch fractionirte Destillation von einander getrennt. Das niedrigste bekannte Glied dieser Reihe ist das Pyridin, $C_5 H_5 N$, eine bei 116,7° siedende farblose, in Wasser nach jedem Verhältniß lösliche Flüssigkeit von unangenehm stechendem Geruch. Es ist eine starke Base. — Es gehört dahin ferner das Picolin, $C_6 H_7 N$, gleichfalls im Steinkohlentheer und dem Destillate bituminöser Schiefer enthalten, von durchdringend gewürzhaft ranzigem Geruch und brennend bitterem Geschmack, 0,96 spec. Gew.; ist eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit; siedet bei 135°, ist in jedem Verhältniß in Wasser löslich und wird aus dieser Lösung durch Kali und leicht lösliche Salze abgeschieden. — Das Lutidin, $C_7 H_9 N$, siedet bei 155,5°, ist in kaltem Wasser leichter löslich als in heißem und riecht angenehmer als die vorigen. — Das Collidin, $C_8 H_{11} N$, ist in Wasser wenig löslich, riecht aromatisch und siedet bei 176°.

Dritte Gruppe.

Kohlenwasserstoffe und Derivate der Reihe $C_n H_{2n-2}$ (Acetylenreihe).

§. 93. Die wenigen aus dieser Reihe bekannten Kohlenwasserstoffe enthalten zwei Wasserstoffatome weniger als die der Aethylenreihe, und können aus diesen durch Erhitzen der Bromverbindung mit alkoholischem Kali im zugeschmolzenen Rohr erhalten werden.

Der bekannteste hierher gehörende Kohlenwasserstoff ist das Acetylen, $C_2 H_2$. Dasselbe bildet sich direct aus den Elementen, wenn man in einem mit Wasserstoffgas gefüllten Raume den elektrischen Funken zwischen zwei Kohlenspitzen überspringen läßt. Sehr häufig bildet es sich bei der unvollständigen Verbrennung vieler organischer Körper, ist daher im Leuchtgas enthalten. Aus letzterem erhält man es, wenn man die Flamme eines Bunsen'schen Brenners zurückschlagen läßt, das ent-

weichende Gas vermittelst eines Aspirators durch ammoniakalische Kupferchlorürlösung leitet und den erhaltenen Niederschlag mit Salzsäure zersetzt. Das Acetylen ist ein farbloses, unangenehm riechendes Gas von 0,92 spec. Gew.; es brennt mit hellleuchtender Flamme. Der erwähnte Niederschlag, der durch Hineinleiten des Gases in Kupferlösung entsteht, ist außerordentlich explosiv; ebenso der auf ähnliche Weise erhaltene Silberniederschlag.

Die Säuren dieser Reihe haben die allgemeine Formel $C_n H_{2n-4} O_2$. Wir bemerken darunter die Sorbinsäure, $C_6 H_8 O_2$, welche sich neben Aepfelsäure im Safte der unreifen Vogelbeeren findet.

Vierte Gruppe.

Alkohole $C_n H_{2n+2} O_2$ (Glycole).

§. 94. Diese Alkohole sind zweisäurig und leiten sich von den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe ab, indem in diesen zwei Wasserstoffatome durch Hydroxyd vertreten werden. Das niedrigste Glied der Reihe, der Methylenalkohol, ist nicht bekannt, wohl aber Derivate desselben. Bekannt dagegen ist der Aethylenalkohol, Aethylglycol, $C_2 H_6 O_2$. Er kommt nicht in der Natur vor; er wird erhalten durch längeres Kochen von Aethylenbromür mit essigsaurem Silber und Weingeist und Zersetzen des Destillats mit Barythydrat. Er stellt eine süßschmeckende farblose Flüssigkeit von etwas zäher Consistenz und 1,125 spec. Gew. dar, mischt sich mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen, siedet bei 197°.

Durch Einwirkung von Schwefelsäure-Anhydrid auf Aethylalkohol (wenn man die Dämpfe des Anhydrids in gut abgekühlten Alkohol oder Aether leitet) ensteht die der Aethylschwefelsäure isomere Isäthionsäure, $C_2 H_6 SO_4$, eine einbasische Säure, deren Salze sehr beständig sind. Wird das Ammoniumsalz dieser Säure bis auf 210° erhitzt, so erhält man die Amidoisäthionsäure, $C_2 H_7 N SO_4$, bekannt unter dem Namen Taurin, eine sich frei und in Verbindung mit Cholsäure (Taurocholsäure) in der Galle, im Darminhalt, in den Nieren ꝛc. findende Verbindung, die gewöhnlich durch Verdampfen der Galle mit Salzsäure dargestellt wird. Das Taurin bildet große wasserhelle Prismen, die in heißem Wasser leicht, in kaltem Wasser wenig löslich, in Alkohol unlöslich sind. — Wird Schwefelsäure-Anhydrid in durch Eis gekühlten Alkohol geleitet, so entsteht die Aethionsäure, die beim Verdunsten der wässerigen Lösung in Schwefelsäure und Isäthionsäure zerfällt. — Dem Aethylglycol folgt in der Reihe das Propylglycol (Propylenalkohol), $C_3 H_8 O_2$ ꝛc.

§. 95. Die Alkohole dieser Reihe sind zweisäurig, d. h. sie

können zwei verschiedene Säuren bilden, je nachdem eine oder beide Gruppen $CH_2 . OH$ durch Oxydation in Carboxyl verwandelt werden. So entstehen zwei Reihen von Säuren; diejenigen, welche nur eine Carboxylgruppe enthalten, sind einbasisch, gleichen andererseits aber auch den Alkoholen und stehen in naher Beziehung zu den Fettsäuren; die zweite Reihe enthält zweibasische Säuren.

Einbasische Säuren der Formel $C_n H_{2n} O_3$. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Glycocoll entsteht die Glycolsäure, $C_2 H_4 O_3$. Am leichtesten erhält man sie durch langsame Oxydation des Aethylalkohols mittelst Salpetersäure. Sie bildet zerfließliche, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Krystalle, die bei 79° schmelzen. — Die Glycolsäure steht in sofern in Beziehung zur Essigsäure, als sie sich als Essigsäure ansehen läßt, in welcher ein Wasserstoffatom durch Hydroxyl ersetzt ist. Auch aus der Weinsäure läßt sie sich darstellen, wenn man das durch Einwirkung von Schwefelsäure und Salpetersäure auf diese erhaltene Produkt bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur abdampft und die so gewonnene Tartronsäure, $C_3 H_4 O_5$, bis 180° erhitzt, wobei diese schmilzt und sich in Wasser, Kohlensäure und Glycolid, $C_2 H_2 O_2$ (das Anhydrid der Glycolsäure), zersetzt; letzteres verwandelt sich durch Kochen mit Wasser in Glycolsäure.

Die Milchsäure, $C_3 H_6 O_3$.

§. 96. Die Milchsäure hat ihren Namen von der Milch, in welcher, wenigstens in der sauer gewordenen, man sie zuerst gefunden hat. Was ihr Vorkommen betrifft, so ist es zweifelhaft, ob sie überhaupt frei oder gebunden als Bestandtheil des Zellsaftes lebender Pflanzentheile sich findet. Wo sie bisher in Pflanzensäften gefunden wurde, ist man veranlaßt sie als Zersetzungsprodukt anzusehen. Im Thierkörper gehört sie zu den allgemein verbreiteten organischen Säuren, und betheiligt sich theils an seinen normalen Funktionen, theils tritt sie unter den Excretionsstoffen oder als abnormes pathologisches Bildungsprodukt auf. Mit Bestimmtheit läßt sie sich in dem Magen- und Darmsafte sowohl der fleisch- als pflanzenfressenden Thiere nachweisen, und wird hier wahrscheinlich nicht nur durch Zersetzung aus den Bestandtheilen der Nahrungsmittel erzeugt, sondern auch von den Wänden jener Organe direct abgesondert. Ferner zeigte sie sich in dem Chylus pflanzenfressender Thiere während der Verdauung stärkereicher Nahrungsmittel. Daß sie im normalen Blute nicht nachgewiesen werden kann, selbst wenn sie in dasselbe übergeführt werden oder sich darin erzeugen sollte, liegt in der fortdauernden raschen Zersetzung derartiger Stoffe innerhalb des circulirenden Blutes begründet. Außer dem Magensafte ist das Fleischextract, d. h. die aus gehackten Muskeln durch Wasser ausziehbaren Stoffe, durch Gehalt an Milchsäure ausgezeichnet. Es muß jedoch hier schon bemerkt werden, daß die Milchsäure der Muskeln eine Modi-

fication der durch Gährung entstehenden oder der im Magensafte vorkommenden ist. Das Vorhandensein der Milchsäure im Harn ist durchaus nicht, wie man früher glaubte, constant, sondern je nach bedingenden Ursachen wechselnd, und in vielen Fällen ihre Abwesenheit sicher nachgewiesen. — Was sonst etwa über das Vorkommen der Milchsäure zu bemerken ist, fällt mit ihrer Entstehung aus anderen organischen Stoffen zusammen.

Entstehung und Darstellung. Sehr viele wässrige Gemische organischer Körper erleiden unter gewissen Einflüssen eine solche Veränderung, daß aus einzelnen Gemengtheilen, besonders Kohlehydraten, Milchsäure entsteht. Man hat daher diesen Zersetzungsvorgang als eine besondere Art von Gährung anzusehen, und spricht daher von Milchsäuregährung. Das Sauerwerden der ursprünglich durchaus neutral reagirenden Milch, wenn dieselbe sich selbst überlassen bleibt, die Säuerung der zur Erzeugung künstlicher Hefe angestellten Malzschrot-Maische (s. Spiritusfabrikation), desgl. des Rübensaftes, des in verschlossenen Gefäßen aufbewahrten Biers, des Mehlkleisters, der Gerberlohe, der Salzgurken, des Sauerkohls oder anderer Gemüse u. s. w. — beruhen auf einem solchen Zersetzungsprocesse. Mischt man zu einer der Milchsäuregährung fähigen Flüssigkeit eine verhältnißmäßig kleine Menge von bereits gegohrener oder in Gährung begriffener Substanz, worin sich Milchsäure gebildet hat, so wird dadurch die gleichnamige Zersetzung sogleich eingeleitet, und durch einen gewissen Wärmegrad rasch gefördert. Eine Gasentwickelung tritt dabei nur in geringem Grade auf; wo sie in stärkerem Maße stattfindet, ist sie von anderweitigen der Milchsäuregährung entgegenwirkenden Ursachen herzuleiten. Das Ferment, durch welches die Milchsäuregährung eingeleitet und bedingt wird, gehört ebenso wie die früher erwähnten Fermente der Klasse der Bacterien an. Durch Siedehitze und die übrigen gährungswidrigen Agentien wird es zerstört, erzeugt sich aber, wenn die zerstörenden Bedingungen aufgehoben sind, unter Mitwirkung hinzutretender frischer Luft wieder, und zwar um so rascher, wenn bereits Milchsäure in dem Gemische enthalten ist. Siedehitze und nachherige vollständige Ausschließung der Luft sind vollkommen geeignet, die Milchsäuregährung zu verhindern. Daher hält sich in zugelötheten Blechkapseln Milch ungesäuert und alle Arten von Gemüse dauernd unverändert, wenn die Kapseln nach dem Zulöthen hinreichend lange in kochendes Wasser gelegt waren, daß der Inhalt die Temperatur der Siedehitze erreichte. Wenn organische Gemische, z. B. Milch oder Pflanzensäfte, noch nicht der Siedehitze oder andern der Fermentation entgegenwirkenden Ursachen ausgesetzt waren, so trägt die atmosphärische Luft wesentlich dazu bei, das Ferment zu übertragen und damit die Gährung einzuleiten; daher tritt mit rapider Schnelligkeit so häufig eine saure Reaction ein, wenn sie ursprünglich nicht vorhanden war, und die weitere Zersetzung schreitet vorwärts, durch Wärme bis gegen 70° C. gefördert, durch niedere Temperaturen gehemmt, ohne aber unterbrochen oder ganz gehoben zu sein. Wurde das Gemisch, bevor die Luft verändernd einwirken konnte, bis zum Sieden erhitzt, so ist es nach dem

Erkalten dem Angriffe der Luft in viel geringerem Grade unterworfen; es tritt der Säuerungsproceß später ein, was seinen Grund jedenfalls darin hat, daß durch das Sieden schon in der Milch vorhandene Fermentkeime zerstört werden; ausgeglühte oder durch Baumwolle filtrirte Luft zeigt sich ganz unwirksam. Es ist hier noch zu bemerken, daß, wenn in einem Gemische die Milchsäuregährung bis zu einem gewissen Grade vorgeschritten ist, das Vorhandensein der freien Säure vermöge des erreichten Concentrationsgrades der ferneren Umwandlung des betreffenden Stoffs in Milchsäure hinderlich ist, und daher die Zersetzung erst dann wieder mit erneuertem Anstoße vorschreitet, wenn ein Theil der Säure neutralisirt wurde. Nach den Erfahrungen über die zweckmäßigste Behandlung des Sauerkohls, der Salzgurken und anderer zum Sauerwerden bestimmter Gemüse scheint es, als ob die Gegenwart von Kochsalz und ätherischen Oelen der Milchsäuregährung wenn auch nicht direct förderlich sei, doch insofern wenigstens den Proceß unterstütze, als die Gegenwart einer gewissen Menge jener Stoffe anderweitigen Zersetzungen, z. B. dem alkoholischen Gährungsprocesse und der darauf folgenden Essigbildung oder der Buttersäuregährung, entgegenwirkt.

Die Stoffe, aus welchen Milchsäure am leichtesten entsteht, sind die Zuckerarten und andere Kohlehydrate. Diese werden daher gewöhnlich zu ihrer Darstellung benutzt. Sie kann aber auch aus ganz anderen Verbindungen hervorgehen; abgesehen davon, daß man nach der Art ihres Vorkommens im Thierkörper die Möglichkeit ihres Entstehens aus stickstoffhaltigen thierischen Stoffen anerkennen muß, kennt man die künstliche Bildung der Milchsäure aus Alanin in ähnlicher Weise wie die der Glycolsäure aus Glycocoll, aus Cyanwasserstoff-Aldehyd &c. — Am zweckmäßigsten bereitet man die Milchsäure auf folgende Weise: 3 Kilogr. Rohrzucker und 15 Gr. Weinsäure werden in 17 Liter kochendem Wasser gelöst, nach ein paar Tagen mit 100 Gr. altem Käse, der in 4 Litern saurer Milch vertheilt ist, und mit 1200 Gr. Zinkweiß versetzt und unter häufigem Umrühren 8—10 Tage bei einer Temperatur von 40—45° erhalten. Darauf wird die ganze Masse zum Sieden erhitzt, filtrirt und durch Abdampfen zum Krystallisiren gebracht. Das sich ausscheidende milchsaure Zink wird noch einmal umkrystallisirt, in heißem Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelzink abfiltrirte Lösung der Milchsäure wird erst im Wasserbade, dann über Schwefelsäure abgedampft, und zuletzt durch Auflösen in Aether von dem mitgebildeten Mannit vollständig gereinigt. — Die isomere Fleischmilchsäure wird aus dem thierischen Muskelfleische abgeschieden, indem der von entfettetem und kleingehacktem Fleische durch kaltes Wasser gewonnene Auszug gekocht, mit Barytwasser vermischt, filtrirt, das Filtrat verdampft und mit Alkohol ausgezogen wird; dieses Extract enthält, nachdem anderweitige Verbindungen herauskrystallisirt sind, fast nur milchsaures Kalium. Durch wässrige Schwefelsäure oder Oxalsäure wird das Salz zersetzt und die so neu entstandenen Salze erst durch Alkohol, dann durch Aether gefällt, die Auflösung bis zur Syrupsconsistenz verdunstet, dann mit dem halben Volumen Alkohol und dem fünffachen Aether versetzt, worin

sich fast reine Milchsäure löst. Bindet man sie an Kalk und reinigt die spirituöswässrige Lösung des Calciumsalzes durch Thierkohle, so lassen sich die so gewonnenen reinen Krystalle durch Schwefelsäure oder Oxalsäure zerlegen, und die Milchsäure durch ein Gemisch von Alkohol und Aether abscheiden.

§. 97. Eigenschaften und Zersetzungsprodukte. Im concentrirtesten Zustande stellt die Milchsäure einen farb- und geruchlosen Syrup von intensiv saurem Geschmack und 1,215 spec. Gew. dar, welcher selbst bei — 24° nicht erstarrt. Aus der Luft zieht sie Feuchtigkeit an, und löst sich in Wasser und Alkohol in jedem Verhältniß; auch in Aether ist sie leicht löslich, von welchem Verhalten, wie eben bemerkt, bei ihrer Reindarstellung Gebrauch gemacht wird. — Mit verdünnter Schwefelsäure auf 130° erhitzt, spaltet sich die Milchsäure in Aldehyd und Ameisensäure. Sie läßt sich nicht unzersetzt destilliren, sondern zerfällt beim Erhitzen in Wasser, Aldehyd, Kohlensäure und ihr Anhydrid, Lactid genannt, von der Zusammensetzung $C_3 H_4 O_2$. Rein erhält man dies Milchsäure-Anhydrid, indem man das Destillat der Milchsäure bei 100° verdunstet, den Rückstand mit kaltem absolutem Alkohol wäscht und aus heißem umkrystallisirt. Es schmilzt bei 107°, krystallisirt aus der heißen alkoholischen Lösung in farblosen Tafeln, erstarrt aus dem geschmolzenen Zustande krystallinisch, verflüchtigt sich bei 250°, ist geruchlos, schmeckt schwach säuerlich, löst sich langsam in Wasser und verwandelt sich dabei in Milchsäure.

Salze. Die Milchsäure ist, besonders in concentrirter wässriger Lösung, eine ziemlich starke Säure, und treibt daher selbst stärkere Mineralsäuren aus ihren Verbindungen aus, oder verwandelt die unlöslichen neutralen Salze derselben in saure lösliche Verbindungen; sie löst daher das neutrale phosphorsaure Calcium leicht auf; die concentrirte Lösung mit einer Chlorverbindung erwärmt liefert Salzsäure, während die verdünnte Lösung diese Zersetzung nicht bewirkt. Ihre Salze sind meistens neutral, einige in Alkohol, keins in Aether löslich. Die milchsauren Alkalien sind unkrystallisirbar. Die meisten Salze lassen sich bis 180° ohne Zersetzung erhitzen. Das Eisensalz ist in der Medicin gebräuchlich. Die Salze der gewöhnlichen Milchsäure unterscheiden sich von denen der Fleischmilchsäure meist durch ihren geringeren Wassergehalt; das Calciumsalz der ersteren enthält 5, das der letzteren 4 Moleküle Wasser; ebenso enthält das Zinksalz 3 resp. 2 Moleküle Wasser. — Durch Einwirkung von trocknem Ammoniak auf Lactid entsteht das dem Alanin isomere Lactamid, $C_3 H_7 NO_2$, farblose, bei 74° schmelzende Krystalle, die in Wasser und Alkohol löslich sind.

Die Oxalsäure, $C_2 H_2 O_4$.

§. 98. Die Oxalsäure ist das erste Glied aus der Reihe zweibasischer Säuren nach der Formel $C_n H_{2n-2} O_4$, welche zwei Carboxylgruppen enthalten. Sie wurde 1776 von Scheele entdeckt,

indem er nachwies, daß das sogenannte Kleesalz, welches aus dem Safte des Sauerklees (Oxalis acetosella) beim Eindampfen desselben sich ausscheidet, das saure Kaliumsalz einer eigenthümlichen Säure sei, die von dem Vorkommen in dem Sauerklee den Namen erhielt.

Vorkommen. Die Oxalsäure gehört zu denjenigen organischen Säuren, die wir an verschiedene Basen, namentlich Kalk und Kali, gebunden in einer großen Zahl Pflanzen antreffen, und die wir bei näherer Untersuchung vielleicht in keinem einzigen Gewächse vermissen würden. Auch hat man sie frei in dem Pflanzensafte aufgelöst gefunden, z. B. in dem Safte, der aus den durchschnittenen Haaren der Kichererbse (Cicer arietinum) ausfließt; desgleichen neben oxalsaurem Calcium in vielen dickblättrigen Pflanzen, namentlich aus den Familien der Crassulaceen, Ficoideen und Cacteen. Wenn das freie Vorkommen der Oxalsäure in den Pflanzensäften verhältnißmäßig ein selteneres ist, als das anderer organischer Säuren, so kann uns dies nicht befremden, da überall in dem Zellsafte der Gewächse basische Stoffe vorhanden sind, deren sich die Oxalsäure, als die stärkste unter den Pflanzensäuren, bemächtigt. — Im thierischen Körper findet sie sich als Bestandtheil von Harnsteinen (als Calciumsalz). Ihr Vorkommen daselbst erklärt sich theils aus dem Gehalte der vegetabilischen Nahrungsmittel an oxalsauren Salzen, theils aus der Leichtigkeit, womit die Harnsäure als eins ihrer Zersetzungsproducte Oxalsäure liefert. Der letztere Umstand erklärt auch das reichliche Vorkommen derselben im Guano und läßt ihre Gegenwart im animalischen Dünger überhaupt erwarten. Im Ackerboden hat man sie zwar bis jetzt nicht nachgewiesen, indeß dürfte sie wohl zu den aus der Verwesung organischer Stoffe hervorgehenden Bestandtheilen desselben gehören, sofern wenigstens einige ihrer Salze der weitern Zerstörung in hohem Grade widerstehen. Dahin gehört u. a. der Humboldtit oder Oxalit, ein in der Braunkohle vorkommendes Mineral, welches aus oxalsaurem Eisenoxydul besteht.

Darstellung. Dazu kann man sich entweder des aus dem Sauerklee abgeschiedenen sauren oxalsauren Calciums bedienen, oder man erzeugt die Oxalsäure künstlich aus Zucker oder Stärke mittelst Salpetersäure. Die erste Methode, obschon die minder vortheilhafte, bietet uns ein Beispiel von der Art, wie man bei der Abscheidung und Reindarstellung organischer Stoffe verfährt. Es wird nämlich der ausgepreßte Saft des Sauerklees behufs der Klärung mit etwas Eiweiß vermischt, nach dem Aufkochen filtrirt, und soweit abgedampft, bis der größte Theil des sauren oxalsauren Kaliums beim Erkalten sich krystallinisch abscheidet. Diese Krystalle löst man wieder in warmem Wasser auf, und setzt so lange eine Auflösung von kohlensaurem Kalium hinzu, als noch ein Aufbrausen erfolgt, d. h. bis man eine Auflösung von neutralem oxalsaurem Kalium erhalten hat. Zu dieser Flüssigkeit gießt man, so lange noch ein Niederschlag erfolgt, eine Auflösung von Bleizucker. Beide Salze zersetzen sich so, daß sich essigsaures Kalium und oxalsaures Blei bilden. Das so entstandene oxalsaure Blei ist in Wasser unlöslich und schlägt sich also aus der Auflösung als weißes Pulver nieder, während das

essigsaure Kalium gelöst bleibt. Der Niederschlag wird filtrirt, mit destillirtem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Zur Trennung der Oxalsäure von dem Blei bedient man sich der Schwefelsäure, welche mit dem Blei eine unlösliche Verbindung bildet, von welcher die aufgelöst bleibende Oxalsäure durch Filtration getrennt werden kann. Auf 100 Theile trocknen oxalsauren Bleis nimmt man genau 33 Theile concentrirter englischer Schwefelsäure, die aber vor dem Gebrauche mit ihrem 10fachen Gewichte Wasser verdünnt wird. Diese verdünnte Schwefelsäure mengt man mit dem oxalsauren Blei und läßt sie 24 Stunden unter öfter wiederholtem Umrühren darauf wirken, filtrirt alsdann von dem so entstandenen schwefelsauren Blei die Auflösung der Oxalsäure ab, und verdampft dieselbe bis zur Krystallisation.

Viel einfacher und vortheilhafter verschafft man sich Oxalsäure aus Zucker oder Stärke, indem man einen dieser beiden Stoffe mit der achtfachen Gewichtsmenge Salpetersäure von 1,38 spec. Gew. so lange erwärmt, als man noch an der Entwickelung von Stickstoffoxyd oder salpetriger Säure eine Zersetzung der Salpetersäure beobachtet, und soweit abdampft, bis beim Erkalten sich Krystalle von Oxalsäure abscheiden. Diese werden durch Umkrystallisiren gereinigt, und aus den Mutterlaugen durch wiederholten Zusatz von Salpetersäure und ferneres Abdampfen neue Portionen von Krystallen gewonnen. Die Ausbeute an krystallisirter Oxalsäure beträgt fast die Hälfte von dem Gewicht der angewandten Kartoffelstärke.

§. 99. Die Entstehung der Oxalsäure aus andern Stoffen ist eine im Vergleich mit andern organischen Körpern höchst vielfältige. Betrachten wir zuerst ihre Entstehung außerhalb der lebenden Pflanze. Als Material können dazu sowohl unorganische als organische Stoffe dienen. Erhitzt man Kalium in einer Atmosphäre von trocknem Kohlenoxydgas, so wird dieses von dem Metalle absorbirt, indem sich eine zuerst grüne, dann schwärzliche Masse bildet. Dieselbe Verbindung entsteht auch als Nebenprodukt bei der Darstellung von Kalium auf die bekannte Weise, nämlich durch heftiges Glühen eines innigen Gemisches von Kohle mit kohlensaurem Kalium (aus den sich hierbei entwickelnden Gasen setzt sie sich in Form eines grauen Pulvers ab). Wird nun das auf die eine oder die andere Weise erhaltene Kohlenoxyd-Kalium mit Wasser übergossen, so löst es sich darin unter Wasserstoffgasentwickelung mit rother Farbe auf. Die Auflösung enthält das Kaliumsalz einer eigenthümlichen Säure, welche wegen der rothen Farbe ihrer Salze Rhodizonsäure heißt und nach der Formel $C_5 H_4 O_6$ zusammengesetzt ist. Das rhodizonsaure Kalium zersetzt sich beim Erhitzen in wässriger Auflösung so, daß freies Kali, oxalsaures Kalium und das Kaliumsalz einer neuen Säure, nämlich der Krotonsäure, $C_5 H_2 O_5$, entsteht. Unter den Zersetzungsprodukten einer nur wässrigen Auflösung des Cyans findet sich oxalsaures Ammonium.

Was die Entstehung der Oxalsäure aus andern organischen Verbindungen betrifft, so ist sie eines der Endprodukte der Einwirkung von Salpetersäure oder andern auf nassem Wege leicht Sauerstoff abgebenden

Körpern (Uebermangansäure ꝛc.) auf die meisten stickstofffreien, und auch viele stickstoffhaltigen organischen Stoffe. Am meisten Oxalsäure liefern bei dieser Behandlung diejenigen Verbindungen, die nach ihrem relativen Gehalte an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff angesehen werden können als bestehend aus Kohle und Wasser. Man kann dann gewissermaßen die Oxalsäure als ein Oxydationsprodukt dieser Kohle ansehen. Wir dürfen jedoch hierbei nicht übersehen, daß die Oxalsäure nicht sogleich entsteht, sondern daß ihrer Bildung verschiedene Zwischenstufen (z. B. Zuckersäure) vorausgehen. — Die Hydrate der Alkalien wirken, mit organischen Stoffen erhitzt, ebenfalls oxydirend auf dieselben. Auf diese Weise kann daher aus Zucker, Stärke, Pflanzenfaser und andern Verbindungen der Art Oxalsäure hervorgehen, wenn diese Stoffe mit ihrer 4—5fachen Menge Kalihydrat und Zusatz von wenig Wasser bis ungefähr 400° erhitzt werden. Das Gemisch bläht sich vermöge lebhafter Wasserstoffgasentwickelung stark auf, ohne sich zu zersetzen. Der Rückstand enthält neben dem oxalsauren Kalium um so weniger kohlensaures, je weniger ein gewisses Maß der Erhitzung überschritten wurde. Auf diese Weise wird die Oxalsäure im Großen aus Sägespänen hergestellt.

Seide, Wolle, Leim, Harnsäure liefern unter denselben Umständen neben oxalsaurem Kalium noch Ammoniak und Cyankalium. — Aus vielen organischen Säuren (Weinsäure, Aepfelsäure, Citronensäure ꝛc.) entsteht beim Erhitzen mit der 4fachen Menge Kalihydrat bis 200° Oxalsäure und Essigsäure (natürlich als Kaliumsalz), in Folge entweder eines einfachen Zerfallens in diese Produkte, oder es wird zugleich Wasser oder auch etwas Sauerstoff dabei chemisch gebunden. Endlich ist noch zu bemerken, daß die Harnsäure mit Wasser angefeuchtet, der Luft und dem Lichte ausgesetzt, eine eigenthümliche Veränderung erleidet, unter deren Produkten sich viel Oxalsäure befindet, woraus, wie schon oben erwähnt wurde, sich der große Gehalt des Guanos an oxalsauren Salzen erklären mag.

§. 100. Eigenschaften und Zersetzungsprodukte der Oxalsäure. Die krystallisirte Oxalsäure enthält 2 Moleküle Krystallwasser, welche sie beim Erhitzen auf 100° verliert. Diese entwässerte Säure läßt sich bei vorsichtigem Erhitzen auf 150° sublimiren. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure zerfällt sie in Wasser und gleiche Volumina Kohlensäure und Kohlenoxyd; es ist dies ein Mittel, um Oxalsäure zu erkennen. Stärkere Hitze (eine Temperatur von ungefähr 188°) verwandelt sie ohne Schwärzung, und ohne daß ein Rückstand bleibt, in ein Gemenge von Kohlensäuregas, Kohlenoxydgas und Ameisensäure. Wird sie mit Kalihydrat zusammengeschmolzen, so bildet sich kohlensaures und ameisensaures Kalium. — Alle Sauerstoffverbindungen, die leicht Sauerstoff abgeben, z. B. Salpetersäure, Chlorsäure ꝛc., verwandeln die Oxalsäure in Kohlensäure; weshalb auch bei der Darstellung derselben aus Zucker mittelst Salpetersäure die letztere nicht zu lange einwirken darf, wenn nicht ein Theil der schon gebildeten Oxalsäure wieder zerstört werden soll. Nascirender Wasserstoff verwandelt sie in Glycolsäure und Essigsäure.

Die krystallisirte Oxalsäure (die Grundform der Krystalle ist ein schiefes rhombisches Prisma) ist farblos und hält sich in gewöhnlicher Luft unverändert. Zu ihrer Auflösung erfordert sie 15 Theile Wasser; in heißem Wasser sowie in Weingeist ist sie weit löslicher. Die wässrige Auflösung reagirt stark sauer; auch der Geschmack ist ein intensiv saurer und noch bei 200,000facher Verdünnung erkennbar. Die concentrirte Lösung wirkt innerlich auf den thierischen Organismus giftig; ebenso wirken auch die sauren Salze, während die neutralen weniger giftig sind.

§. 101. Salze der Oxalsäure. Die Oxalsäure ist eine starke zweibasische Säure, die unter Umständen sogar starke Mineralsäuren aus deren Verbindungen austreibt, z. B. die Schwefelsäure, wenn sie mit einer Gypslösung vermischt wird. Sie bildet neutrale und saure Salze, letztere besonders mit den Alkalimetallen. Unter den neutralen Verbindungen sind einige durch Schwerlöslichkeit in Wasser ausgezeichnet, namentlich das Calcium- und das Bleisalz. — Das Verhalten der oxalsauren Salze beim Erhitzen ist zunächst von der Beschaffenheit des Metalls abhängig. Im Allgemeinen ist zu bemerken, daß sie sich, ebenso wie die Oxalsäure selbst, durch Hitze zwar zersetzen, aber ohne daß dabei Kohle oder brenzliche Produkte abgeschieden werden: ein Verhalten, wodurch sich die Oxalsäure von den übrigen organischen Säuren unterscheidet. Aus der Art wie die Oxalsäure ihrer Zusammensetzung gemäß sich bei höheren Temperaturen zersetzt, erklärt sich das Verhalten ihrer Salze in der Hitze. Aus den Salzen der leicht reducirbaren Metalle bildet sich nur Kohlensäure, und das Metall bleibt regulinisch zurück. Ist das Metall schwer reducirbar, so bildet sich neutrales kohlensaures Salz, indem Kohlenoxydgas entweicht. Verliert ein Salz der letzteren Art sein Wasser nicht ganz bei mäßiger Hitze, z. B. oxalsaures Calcium oder Baryum, so entsteht neben dem Kohlenoxyd zugleich Kohlensäure und Kohlenwasserstoff. — Nähere Beachtung verdienen für uns folgende Salze:

Saures oxalsaures Kalium, $C_2\,O_4\,H\,K$, ist ein in Wasser ziemlich schwer lösliches Salz. In den Pflanzen kommt es in Verbindung mit einem noch saureren Salze, $C_2\,O_4\,HK + C_2\,H_2\,O_4 + 2\,H_2\,O$, unter dem allbekannten Namen Kleesalz (Sauerkleesalz) vor. Das Kleesalz ist sehr verbreitet in sauren Pflanzensäften, so namentlich im Sauerklee und anderen Oxalis-Arten, desgleichen im Sauerampfer (Rumex acetosa und acetosella), im Geranium acetosum ꝛc. Der saure Geschmack, der die Blatt- und Stengelorgane dieser Gewächse auszeichnet, ist zum großen Theil durch das Vorhandensein jenes Salzes in ihrem Zellsafte bedingt. Am leichtesten kann man es aus dem Sauerklee erhalten. Der ausgepreßte, aufgekochte, mit Eiweiß geklärte und filtrirte Saft der Pflanze wird abgedampft, bis Krystalle anfangen sich auszuscheiden. Beim Erkalten krystallisirt dann noch der größte Theil des aufgelösten Salzes, welches durch Wiederauflösen und Umkrystallisiren gereinigt wird. Aus 100 Kilogr. Sauerklee erhält man 50 Kilogr. Saft und aus diesem $^2/_5$ Kilogr. reines Kleesalz. Diese Ausbeute mag aber höchstens die Hälfte von dem in der Pflanze wirklich enthaltenen Salze

betragen, so daß wir also diesen Gehalt zu $1^1/_3$ Procent annehmen können.

Das Kleesalz krystallisirt sehr leicht, ist farblos, luftbeständig, löst sich in 6 Theilen kochendem und 40 Theilen Wasser von 15°. In Alkohol ist es unlöslich. Die wässrige Auflösung schmeckt und reagirt stark sauer. Aus ihrer Eigenschaft, manche Metalloxyde aufzulösen, wodurch auflösliche Doppelsalze von entsprechender Zusammensetzung entstehen, erklärt sich die allgemein bekannte Benutzung des Kleesalzes zur Vertilgung von Dinte- und Rostflecken aus weißen Zeugen. Der Rost besteht nämlich aus Eisenhydroxyd, die Dinte aus gerbsaurem Eisen.

Das neutrale oxalsaure Kalium, $C_2 O_4 K_2 + H_2 O$, erhält man durch Neutralisation von Oxalsäure oder Kleesalz mit kohlensaurem Kalium. Es schmeckt stechend salzig; ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Das oxalsaure Natrium, sowohl das neutrale als das basische sind beide sehr schwer löslich in Wasser.

Das neutrale oxalsaure Ammonium, $C_2 O_4 (NH_4)^2 + H_2 O$, ist in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol nicht löslich. Dieses Salz hat außer seiner Anwendung in der analytischen Chemie (s. beim oxalsauren Calcium) ein besonderes Interesse durch die Art seiner Zersetzung beim Erhitzen. Nachdem es nämlich zuerst sein Krystallwasser verloren hat, zersetzt es sich in höherer Temperatur in Kohlensäure, Kohlenoxyd, Ammoniak, Blausäure und einen neuen Körper, das Oxamid, $C_2 H_4 N_2 O_2$. Dasselbe ist ein weißes, in Wasser sehr schwer lösliches, in Weingeist und Aether etwas leichter lösliches Pulver, welches bei der gewöhnlichen Temperatur sich nicht verändert, bei stärkerem Erhitzen aber nur theilweise unverändert sich verflüchtigt, indem ein anderer Theil verschiedene Zersetzungsprodukte liefert, nämlich diejenigen, die sich bei seiner Darstellung bildeten, und außerdem Harnstoff. Durch Säuren oder Alkalien wird es wieder in Oxalsäure und Ammoniak verwandelt. Mit überschüssiger Schwefelsäure erhitzt verwandelt es sich in Kohlensäure und Kohlenoxyd, welche zu gleichen Raumtheilen gasförmig entweichen, und zurückbleibendes schwefelsaures Ammonium. — Saures oxalsaures Ammonium entwickelt bei der trocknen Destillation zuerst Wasser, dann Kohlenoxyd und Kohlensäure etc. und läßt endlich als Rückstand Oxaminsäure, $C_2 H_3 NO_3$, ein weißes krystallinisches, in kaltem Wasser schwer lösliches Pulver, welches sich beim Kochen mit Wasser in saures oxalsaures Ammonium verwandelt.

Oxalsaures Calcium, $C_2 O_4 Ca + H_2 O$. Dies ist dasjenige oxalsaure und wohl überhaupt pflanzensaure Salz, welches in den Gewächsen am allgemeinsten verbreitet vorkommt. An seiner charakteristischen Krystallisation läßt es sich bei mikroskopischer Untersuchung von Pflanzendurchschnitten leicht erkennen. Seine Krystallform ist das Quadratoctaëder und das rechtwinklige vierseitige Prisma, welches sich nicht selten zu langen Nadeln mit octaëdrischer Zuspitzung verlängert. Solche Nadeln findet man in sehr vielen Gewächsen bald einzeln, bald bündelweise vereinigt, so daß sie das ganze Lumen der Zellen ausfüllen. Die Menge

dieses Salzes nimmt in einzelnen Fällen so zu, daß Schleiden in der trocknen Substanz einer Cactus-Art, des Cereus senilis, 85,5 Procent oxalsaures Calcium vorfand. Besonders reichlich ist es auch in der Rhabarber- und vielen andern perennirenden Wurzeln, desgleichen in den Flechten enthalten und gelangt bei deren Verwesung in die Dammerde der Felsen. Auch ist es in der Bierhefe enthalten. — Das Vorkommen von oxalsaurem Calcium in Harnsteinen wurde schon oben erwähnt. Es bildet sowohl Harngries in Form kleiner, mehr oder weniger gefärbter Krystallkörner, als auch eigentliche Harnsteine, welche wegen ihrer unebenen Oberfläche „Maulbeersteine" genannt werden. Auch scheidet sich zuweilen aus normalem Harn, noch häufiger aus solchem, welcher bei unterdrückter Respiration gelassen wird, oxalsaures Calcium ab.

Unter den Eigenschaften des oxalsauren Calciums ist die bemerkenswertheste seine Unlöslichkeit in Wasser. Vermischt man die Auflösung eines Calciumsalzes mit Oxalsäure oder einem löslichen Salze derselben, so schlägt sich oxalsaures Calcium als ein weißes Pulver nieder, welches aus sehr kleinen, nur mikroskopisch erkennbaren, Krystallen besteht. War die Auflösung neutral oder enthielt sie freies Ammoniak, und wurde eine hinreichende Menge von Oxalsäure angewandt, so ist auch die Fällung des Kalkes eine ganz vollständige. Sie erfolgt jedoch nicht oder nur unvollständig, wenn die Auflösung freie Salzsäure oder Salpetersäure enthält, da das oxalsaure Calcium in diesen Säuren löslich ist. Aus der Auflösung in diesen Säuren schlägt es sich durch Neutralisation derselben wieder nieder. Seine Löslichkeit in andern Säuren ist sehr verschieden: freie Oxalsäure löst es nur wenig, Essigsäure fast gar nicht, so daß also der Kalk auch aus einer Auflösung, welche freie Essigsäure enthält, durch Oxalsäure, oder noch besser durch oxalsaures Ammonium, niedergeschlagen werden kann. Die Unlöslichkeit des oxalsauren Calciums in Wasser macht die Oxalsäure zu einem ganz unentbehrlichen Hülfsmittel in der analytischen Chemie, um nämlich Kalk sowohl zu entdecken, als von andern Stoffen, namentlich Magnesia, zu trennen und quantitativ zu bestimmen. Die Verbindung des Magnesiums mit Oxalsäure ist nämlich an und für sich zwar unlöslich, schlägt sich aber nicht nieder, wenn eine Auflösung von Magnesia in Salzsäure mit oxalsaurem Ammonium vermischt wird, weil sich alsdann ein lösliches Doppelsalz von oxalsaurem Ammonium-Magnesium bildet. — Beim Erhitzen des oxalsauren Calciums verliert dasselbe erst über 200° sein Krystallwasser, durch Glühen verwandelt es sich ohne bemerkliche Schwärzung in kohlensaures Calcium, indem Kohlenoxyd nebst etwas Kohlenwasserstoff entweicht.

Von den Aethern der Oxalsäure mag hier noch der Oxalsäure-Aethyläther, Oxaläther, $C_2 O_4 (C_2 H_5)^2$, erwähnt werden. Man stellt ihn dar, indem man in einer tubulirten Retorte ein Gemisch von 3 Theilen entwässerter Oxalsäure und 2 Theilen Alkohol langsam bis auf 100° erwärmt und unter allmäliger Steigerung der Temperatur auf 125—130° den Dampf von noch 2 Theilen absolutem Alkohol in ununterbrochenem Strome auf den Boden der Retorte leitet. Das nach darauf folgender Destillation bei 182—186° übergehende Destillat wird

aufgefangen und durch Rectification gereinigt. Der Oxaläther ist eine farblose gewürzhaft riechende Flüssigkeit von 1,0824 spec. Gew., siedet bei 186°, ist in Aether und Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich, wird durch Wasser aus der alkoholischen Lösung gefällt, zersetzt sich aber mit Wasser in Berührung bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erhitzen rasch in Oxalsäure und Alkohol. Diese Verwandlung wird noch schneller bewirkt durch Alkalien und alkalische Erden. Bei vorsichtigem Vermischen von alkoholischer Kalilösung mit einer Lösung von Oxaläther in Alkohol bildet sich Alkohol und das Kaliumsalz der Aethyloxalsäure, $C_2\,O_4\,HC_2\,H_5$.

§. 102. Was die Anwendung der Oxalsäure betrifft, so ist sie, wie aus den Eigenschaften ihres Calciumsalzes hervorgeht, ein ausgezeichnetes Reagens für Calciumverbindungen. Auch zur Entdeckung und Ausscheidung von Gold kann man sie benutzen, sofern aus einer Auflösung von Chlorgold, welche man mit Oxalsäure kocht, das Gold in metallischen Flittern niedergeschlagen wird (das Chlor des Chlorgoldes, Oxalsäure und Wasser zersetzen sich gegenseitig zu Salzsäure und Kohlensäure). Die technische Benutzung der Oxalsäure in der Kattundruckerei gründet sich auf ihre stark sauren Eigenschaften, vermöge deren sie Metalloxyde (Thonerde, Eisenoxyd ꝛc.) auflöst, ohne zugleich auf die Faser des Zeuges, mit welcher jene Oxyde verbunden sind, nachtheilig zu wirken, wie es Mineralsäuren thun würden.

Daß die Oxalsäure eine nicht geringe Bedeutung für die lebende Pflanze hat, geht schon aus ihrem so häufigen und reichlichen Vorkommen in den Gewächsen hervor. Der durch sie hervorgebrachten Zersetzung von salpetersaurem Calcium wurde schon Erwähnung gethan, in ähnlicher Weise dürfte sie vielleicht auf andere Calciumsalze wirken, so daß die dadurch frei gemachten Säuren sich an anderen Bildungsvorgängen im Pflanzenkörper betheiligen könnten. Ob sie, wie man früher annahm, als die erste Stufenleiter für den organischen Bildungsproceß anzusehen sei, ob sie vielleicht ein Zwischenglied zwischen der Kohlensäure und den Kohlehydraten sei, ist bisher noch nicht nachgewiesen. Allerdings hat Ad. Mayer die Thatsache festgestellt, daß eine Sauerstoffabscheidung aus Pflanzen auch ohne Gegenwart von Kohlensäure stattfinden kann, ob aber dieser Sauerstoff von einer Reduction der Oxalsäure oder anderer organischer Verbindungen herrührt, das muß erst durch weitere Untersuchungen nachgewiesen werden.

Die Bernsteinsäure, $C_4\,H_6\,O_4$.

§. 103. Dieselbe ist als Produkt der trocknen Destillation des Bernsteins schon seit 2 Jahrhunderten bekannt; ihr anderweitiges Vorkommen und besonders ihre Entstehung als Zersetzungsprodukt anderer organischer Verbindungen wurde aber erst in neuerer Zeit erkannt.

Vorkommen. Die Bernsteinsäure ist bis jetzt in mehreren Pflanzensäften, z. B. im Mohn, Lattich, Wermuth ꝛc. gefunden worden; ferner

findet sie sich in einigen thierischen Flüssigkeiten, unter andern auch im Harn. Hauptsächlich aber ist sie im Bernstein, also in dem Harze nicht mehr existirender Bäume aus der Familie der Coniferen, enthalten. Auch in andern organischen Resten aus der Zeit, wo die Bernsteinbäume existirten, z. B. in einigen Braunkohlen, hat man sie gefunden. Endlich hat man sie auch im Harze und im Terpentin einiger Nadelhölzer gefunden, wobei es zweifelhaft bleibt, ob sie in dem Baume, welcher diese Secrete lieferte, als ein pflanzliches Produkt enthalten war, oder erst durch Zersetzung der Bestandtheile des Terpentins entstand.

Darstellung und künstliche Erzeugung. In dem Bernstein ist die Bernsteinsäure schon fertig gebildet, denn sie läßt sich aus fein pulverisirtem Bernstein sowohl durch Wasser als durch Aether ausziehen. Da sie nun in der Hitze sich unzersetzt verflüchtigen läßt, so beruht darauf ihre Gewinnung aus dem Bernstein, indem man diesen vorsichtig der Destillation unterwirft, welche man unterbricht, wenn ein dickes braunes Oel überzugehen anfängt. Man findet sie in Form unreiner Krystalle im Retortenhalse und in der Vorlage abgesetzt, und einen Theil in dem wässerigen Destillate aufgelöst. Obschon die auf diese Weise gewonnene Menge nur $^1/_{32}$ des angewandten Bernsteins beträgt, so macht sich die Operation doch belohnt durch das zur Bereitung des sogenannten Bernsteinfirnisses dienende in der Retorte zurückbleibende Bernsteincolophonium. Befeuchtet man das Bernsteinpulver vor der Destillation mit $^1/_{20}$ seines Gewichtes Schwefelsäure, so ist die Ausbeute doppelt so groß, also $^1/_{16}$ des angewandten Bernsteins. Nachdem man die rohe Säure zwischen Fließpapier ausgepreßt und aus heißem Wasser umkrystallisirt hat, läßt sie sich vollends reinigen, indem man sie einige Zeit mit Salpetersäure kocht, durch welche die adhärirende braunfärbende und ölige Substanz zerstört wird.

Obschon die Bernsteinsäure sich unter den Produkten der durch Wärme unterstützten, länger fortgesetzten Einwirkung von Salpetersäure auf Stearinsäure und andere Fette findet, und auf diesem Wege sehr rein dargestellt werden kann, so gründet sich doch auf diese Entstehung derselben keine vortheilhafte Bereitungsmethode, ebenso wie auf ihre Bildung bei der Gährung des Zuckers, die bereits früher erwähnt wurde.

Die gewöhnlichste Darstellung der Bernsteinsäure beruht auf der Thatsache, daß äpfelsaures Calcium durch einen Gährungsproceß in bernsteinsaures Calcium umgewandelt wird, und zeigt sich um so vortheilhafter, da sich das äpfelsaure Calcium sehr leicht aus dem Safte der Vogelbeeren darstellen läßt (siehe Aepfelsäure). Von dem rohen äpfelsauren Calcium werden, nachdem es nur mit Wasser ausgewaschen ist, 3 Kilogr. mit 10 Kilogr. Wasser von 40° zu einem Teige angerührt und mit 100 Gramm Preßhefe gleichmäßig gemischt. Statt der Preßhefe nimmt man auch faulenden Käse. Wird das Gemenge andauernd einer Temperatur von 30—40° ausgesetzt, so ist die Gährung schon nach einigen Tagen vollendet. Die nach vollendeter Gährung aus dem Gemische abgeschiedene körnige Substanz, aus einem Gemenge von bernsteinsaurem und kohlensaurem Calcium bestehend, wird mit verdünnter

Schwefelsäure versetzt, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet, dann eine noch eben so große wie die verbrauchte Menge Schwefelsäure hinzugesetzt, das Gemisch so lange gekocht, bis das feste Salz keine körnige Beschaffenheit mehr zeigt, und dann filtrirt. Die filtrirte Flüssigkeit, in welcher saures bernsteinsaures Calcium und freie Bernsteinsäure aufgelöst ist, wird bis zur Entstehung einer Krystallhaut abgedampft, concentrirte Schwefelsäure zugesetzt, bis sich kein schwefelsaures Calcium mehr abscheidet; die mit Wasser verdünnte und abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Krystallisation abgedampft, die Krystalle durch Behandlung mit etwas Thierkohle und Umkrystallisiren gereinigt. 3 Theile rohes äpfelsaures Calcium liefern einen Theil reine Bernsteinsäure.

Die Bernsteinsäure scheidet sich aus der wässerigen Lösung in farb- und geruchlosen, säulenförmigen oder rhombischen sechsseitig tafelförmigen Krystallen ab. Sie schmilzt bei 180°, siedet bei 235° und zerfällt dabei in Wasser und ihr Anhydrid, welches als weißer, scharf riechender Dampf entweicht; sie löst sich in 3 Theilen kochendem und in 23 Theilen kaltem Wasser. Die Auflösung reagirt sauer und schmeckt sauer und erwärmend. Auch in Weingeist ist die Bernsteinsäure wenig löslich, noch weniger in Aether. — Das Bernsteinsäure-Anhydrid, $C_4 H_4 O_3$, ist eine weiße Krystallmasse, welche bei 145° schmilzt und bei 250° siedet, in Weingeist löslicher ist als in Wasser, und mit letzterem in Berührung sich wieder in Bernsteinsäure verwandelt. — Zersetzenden Einflüssen leistet die Bernsteinsäure einen großen Widerstand, sie wird daher durch Chlor und Salpetersäure nicht zerstört. Mit überschüssigem Kalihydrat erhitzt, liefert sie unter Freiwerdung von Wasserstoffgas oxalsaures Kalium. — Die Salze der Bernsteinsäure sind meist in Wasser löslich; die an und für sich unlöslichen werden durch Gegenwart von essigsaurem Kalium löslich. Vermöge ihres Verhaltens zum Eisenoxyd dient die Bernsteinsäure als ein vorzügliches Reagens, um Eisenoxyd von andern Basen, namentlich Manganoxydul, zu trennen. Neutrale bernsteinsaure Alkalien geben nämlich mit Eisenoxydsalzen einen blaß braunrothen Niederschlag, in welchem, wenn die Eisenoxydlösung keine freie Säure enthielt und das bernsteinsaure Salz in hinreichender Menge angewandt wurde, alles Eisenoxyd enthalten ist, während das neben dem Eisen in der Auflösung vorhanden gewesene Mangan aufgelöst bleibt.

§. 104. Unter den Derivaten der Bernsteinsäure verdient ganz besondere Beachtung das Asparagin, das Amid der Amidobernsteinsäure, $C_4 H_8 N_2 O_3 + H_2 O$. Dasselbe wurde 1805 von Vauquelin und Robiquet im Spargel entdeckt (daher der Name), und später als identisch mit einem schon früher bekannt gewesenen krystallisirbaren Bestandtheile der Althäawurzel erkannt. Sein Vorkommen in perennirenden Wurzeln, Wurzelknollen und unterirdischen Stolonen ist ein sehr allgemeines. Es findet sich ferner in den Keimen des Getreides, und besonders in dem jungen Kraute der Wicken und andern, zur Familie der Leguminosen gehörigen Pflanzen. Dieses Vorkommen ist darum so interessant, weil das Asparagin danach als eine von den Verbindungen

erscheint, in welche sich das Legumin der Samen beim Keimen und der weitern Entwickelung der Pflanzen umwandelt. Besonders häuft sich das Asparagin in den im Dunkeln keimenden Pflanzen an. Die Wickenkeime enthalten vor der Blüthezeit ziemlich viel Asparagin; während der Blüthezeit vermindert sich die Menge desselben wieder und verschwindet ganz, wenn die Samen zur Reife gelangen. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, daß es wiederum zur Hervorbringung neuen Legumins verwendet werde. Weiteres hierüber, sowie über das in neuerer Zeit viel mit dem Asparagin zusammen vorkommend gefundene Leucin wird bei den Eiweißstoffen anzuführen sein, zu denen diese beiden Amide in sehr enger Beziehung stehen. Die Darstellung des Asparagins aus den Wicken geschieht auf folgende Weise: wenn das Kraut etwa die Höhe von 1—2 Fuß erreicht hat, so wird es abgemäht, der Saft abgedampft, nach einiger Zeit von dem ausgeschiedenen Eiweiß abfiltrirt, die Abdampfung bis zur Syrupsconsistenz fortgesetzt; es scheidet sich dann nach einiger Zeit eine reichliche Menge von Asparaginkrystallen ab, welche durch Auflösen in Wasser, Behandlung mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus der heißen Auflösung gereinigt werden. Die Ausbeute an reinem Asparagin beträgt $1^1/_2$ Procent von dem Gewichte der angewandten Wicken. — Das Asparagin krystallisirt leicht, und zwar in farblosen, luftbeständigen, rectangulären Octaëdern; es ist geruchlos, schmeckt kühlend fade, schwach ekelerregend, löst sich bei der gewöhnlichen Temperatur in etwas über 50 Theilen, viel leichter in heißem Wasser, sehr wenig in absolutem Alkohol, nicht in fetten und ätherischen Oelen. Die Auflösung reagirt schwach sauer; es verbindet sich direct mit einigen Basen und Säuren. Durch Auflösen in rauchender Salpetersäure wird das Asparagin in Aepfelsäure umgewandelt (s. diese). Nachdem die Entwickelung des Stickstoffgases (welches stets unter dem zersetzenden Einflusse der salpetrigen Säure auf Ammoniak- oder Amid-Verbindungen frei wird) aufgehört hat, wird die Salpetersäure nebst der frei gemachten Aepfelsäure durch kohlensaures Calcium neutralisirt, die Auflösung der Calciumsalze mit äpfelsaurem Blei vermischt und der Niederschlag mit kochendem Wasser behandelt: das äpfelsaure Blei bleibt dabei im zusammengebackenen harzähnlichen Zustande zurück. — Unter dem Einflusse starker Basen, starker Säuren oder höherer Temperatur, ebenso beim Kochen mit Wasser, zersetzt sich das Asparagin in Ammoniak und Amidobernsteinsäure oder Asparaginsäure, $C_4 H_7 NO_4$. Auch sie zersetzt sich ebenso wie das Asparagin unter dem Einflusse von salpetriger Säure so, daß unter Freiwerdung von Stickstoffgas Aepfelsäure gebildet wird. Diese Säure ist in der Rübenzuckermelasse enthalten und entsteht auch beim Kochen von Eiweißstoffen mit verdünnter Schwefelsäure.

§. 105. Außer den genannten Säuren gehören noch folgende in diese Reihe:

Die Malonsäure, $C_3 H_4 O_4$. Dieselbe bildet sich bei vorsichtiger Oxydation der Aepfelsäure mit saurem chromsaurem Kalium, bildet große blättrige Krystalle, ist leicht löslich in Weingeist und Alkohol, siedet bei 132° und zerfällt bei höherer Temperatur in Kohlensäure und Essigsäure.

Sie selbst sowie verschiedene Derivate entstehen ferner bei der Zersetzung von Derivaten der Harnsäure. So z. B. bildet sich die Mesoxalsäure, $C_3 H_2 O_5$, bei längerem Kochen des alloxansauren Baryums mit viel Wasser.

Die Brenzweinsäure, $C_5 H_8 O_4$, entsteht bei der trocknen Destillation der Weinsäure, aus welcher man sie erhält, wenn man dieselbe mit dem gleichen Gewichte Bimstein destillirt und zum Krystallisiren abdampft. Die Krystalle sind farb- und geruchlos, schmecken sehr sauer, sind leicht in Wasser und Weingeist löslich, schmelzen bei 112° und sieden bei 190°, bei welcher Temperatur sie theilweise in das Anhydrid und Wasser zerfallen. — Die Amidobrenzweinsäure (Glutaminsäure), $C_5 H_9 NO_4$, findet sich neben der Asparaginsäure in der Rübenzuckermelasse, bildet sich auch beim Kochen von Eiweißstoffen mit verdünnter Schwefelsäure.

Die Adipinsäure, $C_6 H_{10} O_4$, entsteht ebenso wie die folgenden Säuren dieser Reihe bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Fette oder Fettsäuren. Am besten erhält man sie durch Kochen der Sebacinsäure mit Salpetersäure und Umkrystallisiren aus Wasser, um sie von der gleichzeitig gebildeten Bernsteinsäure zu trennen.

Die Korksäure, $C_8 H_{14} O_4$, entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf die Cuticularsubstanz der Pflanzen, mit welcher der Hauptbestandtheil des Korkes, überhaupt der borkige Theil der Baumrinden, identisch ist. Neben Bernsteinsäure bildet sie sich auch aus der Stearinsäure und Palmitolsäure, wenn diese mit Salpetersäure eine Zeit lang erhitzt werden. Sie ist in kaltem Wasser schwer, in kochendem leicht löslich, und scheidet sich aus dieser Auflösung in großen Nadeln oder Tafeln ab. Mit Barythydrat erhitzt giebt sie Hexylwasserstoff. — Sebacinsäure, $C_{10} H_{18} O_4$, erhält man durch Kochen von Wallrath oder Stearinsäure mit Salpetersäure. — Die bis jetzt nicht künstlich dargestellte Roccellsäure, $C_{17} H_{32} O_4$, kommt in einer Flechte, der Roccella tinctoria, vor und wird aus dieser durch Alkohol und Aether ausgezogen.

§. 106. Eine dritte dieser Gruppe angehörende Reihe von Säuren hat die Zusammensetzung $C_n H_{2n-4} O_4$. In derselben Weise, wie sich die vorhergehenden Säuren von den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe ableiten, können diese von den Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe hergeleitet werden. Hierher gehören:

Die Fumarsäure, Paramaleïnsäure, Flechtensäure, $C_4 H_4 O_4$. Diese Säure wurde zuerst in der Fumaria officinalis entdeckt; später ward ihre Identität mit der schon länger bekannten, durch trockene Destillation der Aepfelsäure erhaltenen, Paramaleïnsäure sowie mit der im isländischen Moos gefundenen Flechtensäure nachgewiesen. Außer in den genannten Pflanzen findet sie sich in Glaucium luteum, Corydalis bulbosa und mehreren Pilzen. Ihre Darstellung aus dem Kraute des Erdrauchs geschieht, indem man den geklärten Saft desselben bis zur dünnen Syrupsconsistenz verdampft, diesen noch heiß mit etwas Salzsäure vermischt und das Gemisch dann einige Zeit an einem kühlen

Orte stehen läßt; es scheidet sich die Säure in braunen harten Krystallen ab, welche durch Umkrystallisiren und Behandlung mit Thierkohle gereinigt farblos werden und 0,156 Procent des frischen Krautes betragen. — Aus der Aepfelsäure stellt man die Fumarsäure dar, indem man jene längere Zeit einer Temperatur von 150° aussetzt, wobei die Fumarsäure als feste Masse zurückbleibt. — Die Fumarsäure scheidet sich aus der wässerigen Lösung in farblosen Krystallen ab. Ihr Schmelzpunkt liegt nahe bei der Temperatur, bei welcher sie sich verflüchtigt, nämlich über 200°. Bei der Sublimation zersetzt sie sich nur theilweise in Wasser und Maleïnsäure-Anhydrid. Zu ihrer Auflösung erfordert sie gegen 220 Theile Wasser von gewöhnlicher Temperatur, in heißem Wasser ist sie weit löslicher; die Auflösung schmeckt und reagirt stark sauer.

Maleïnsäure, isomer mit der Fumarsäure, bildet sich beim Erhitzen dieser letzteren; am leichtesten aber gewinnt man sie aus der Aepfelsäure, indem man diese bei einer schnell auf 200° gesteigerten Hitze der Destillation unterwirft; die zuerst übergegangene Flüssigkeit ist eine fast reine Auflösung von Maleïnsäure und liefert durch Abdampfen und Erkalten Krystalle, welche durch Umkrystallisiren vollständig gereinigt werden. Unter 200° bildet sich neben der Maleïnsäure viel Fumarsäure. — Die Maleïnsäure krystallisirt in farblosen Prismen, schmilzt bei 130° und erstarrt beim Erkalten zu einer perlmutterglänzenden strahligen Krystallmasse; sie siedet bei 160° und zerfällt dabei in ihr Anhydrid und Wasser. Wird sie nur bis etwas über ihren Schmelzpunkt längere Zeit erhitzt, so verwandelt sie sich in krystallisirte Fumarsäure, welche dann bis 200° erhitzt werden kann ohne zu schmelzen. Auch durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird sie in Fumarsäure übergeführt. Maleïnsäure löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 1 bis 2 Theilen Wasser. Die Auflösung reagirt und schmeckt stark sauer; der Geschmack ist zugleich kratzend, zusammenziehend, ekelerregend.

Itaconsäure, $C_5 H_6 O_4$, bildet sich bei der Destillation von Citronensäure; hierbei bildet sich zuerst Aconitsäure (siehe später), dann destillirt bei weiterem Erhitzen eine Flüssigkeit über, welche sich zuerst zu gelben Tropfen, dann zu einer festen Masse verdichtet. Löst man dieses Destillat in seinem sechsfachen Volum Wasser auf, so erhält man beim Verdunsten der Auflösung Krystalle der Itaconsäure, welche sich durch Auflösen in Aether oder Alkohol reinigen lassen. Die Krystalle sind farblose Rhombenoctaëder, die bei 161° schmelzen. Durch nochmalige Destillation geht sie in Citraconsäure-Anhydrid über, aus dem sich beim Behandeln mit Wasser sowie an feuchter Luft die isomere Citraconsäure bildet, welche bei 100° langsam wieder in Itaconsäure übergeht. Wird die Citraconsäure längere Zeit mit Salpetersäure gekocht, so bildet sich die ebenfalls isomere Mesaconsäure.

Fünfte Gruppe.

Dreisäurige Alkohole, $C_n H_{2n+2} O_3$.

Die hierher gehörenden Alkohole leiten sich von den Sumpfgas-Kohlenwasserstoffen ab, indem drei Wasserstoffatome derselben durch ebensoviel Moleküle Hydroxyl vertreten sind. Wir kennen bis jetzt nur einen dieser Alkohole, der aber in hohem Grade unsere Beachtung in Anspruch nimmt.

Das Glycerin, $C_3 H_8 O_3$.

§. 107. Das Glycerin ist zuerst durch Scheele als ein bei der Bereitung der Seifen und Pflaster sich bildendes Zersetzungsprodukt der Fette bekannt geworden. Behandelt man bei erhöhter Temperatur eines der gewöhnlichen Fette mit einer Alkalilösung oder mit Kalkmilch, oder überhaupt mit einer starken Basis unter Mitwirkung von Wasser, so zerfällt das Fett in eine mit der Basis zu einem Salze (Seife, Pflaster) vereinigt bleibenden Fettsäure und in Glycerin, welches in dem Wasser gelöst ist. Die Darstellung des Glycerins geschieht durch Verseifung eines leicht verseifbaren Fettes oder Oeles (z. B. Baumöl) mittelst Bleioxyd, da das so gewonnene Pflaster in Wasser unlöslich ist und daher das dabei gebildete Glycerin durch Auswaschen mit Wasser leicht abgeschieden werden kann. Auf 3 Theile des Fettes nimmt man nicht weniger wie 2 Theile fein geriebenes Bleioxyd; letzteres wird mit seinem halben Gewichte Wasser angerührt und zu dem auf 180° erwärmten Fette in kleinen Portionen nach und nach hinzugefügt, indem man unter Erhaltung dieser Temperatur darauf achtet, daß jedesmal die vorherige Portion aufgelöst und das beigemengte Wasser verdampft ist, ehe man eine neue einträgt; sobald die letzte Portion aufgelöst ist, fügt man noch etwas Wasser hinzu, rührt die Masse gut um und erhält sie dann noch so lange warm, bis das Pflaster sich von der wässerigen Flüssigkeit gehörig geschieden hat; letztere wird durch Schwefelwasserstoffgas, welches man hindurchleitet, von dem dabei aufgelösten Bleioxyd befreit, und die von dem Schwefelblei abfiltrirte Glycerinlösung im Wasserbade verdunstet. Auch aus den wässerigen Lösungen, welche bei der gewöhnlichen Seifenfabrikation und bei der Verseifung der Fette mittelst Kalk zum Behufe der Stearinsäurefabrikation abfallen, läßt sich durch entsprechende Reinigungsoperationen Glycerin rein darstellen. Bei der Verseisung der Fette mittelst überhitzten Wasserdampfes findet sich Glycerin im Destillate, und kann aus diesem gewonnen werden. — Künstlich läßt sich das Glycerin aus Jodallyl darstellen, indem man dieses in Bromallyl umwandelt, dieses in Essigsäure löst, mit essigsaurem

Silber mengt, das Gemisch längere Zeit einer Temperatur von 125° aussetzt und das so entstandene Essigsäureglycerid durch Kalilauge verseift. — Frei von färbenden, durch Einwirkung der Luft bei der Verdampfung sich bildenden Beimischungen erhält man das Glycerin, wenn man zum Abdampfen der wässerigen Lösung sich des luftleeren Raumes bedient; es erscheint dann in möglichst getrocknetem Zustande als ein vollkommen farb- und geruchloser Syrup von 1,261 spec. Gew. (bei 17,5°) und ausgezeichnet durch rein süßen Geschmack (daher auch der Name Oelsüß). In Wasser und Alkohol ist es in allen Verhältnissen löslich, in Aether unlöslich. Aus der Luft zieht es Feuchtigkeit an. Bei — 40° wird es zu einer festen gummiähnlichen Masse; unter gewissen Umständen kann es in der Kälte zu einer festen Krystallmasse erstarren, welche bei + 7° wieder schmilzt. Von seiner Eigenschaft, pflanzliche und thierische Gewebe zu tränken und sich mit den Zellflüssigkeiten zu einer klaren Lösung zu mischen, ohne daß es an der Luft verdunstet, macht man mehrfache Anwendung, u. a. um mikroskopische Präparate darin aufzubewahren, welche dadurch freilich leicht zu durchsichtig werden. Viele Salze lösen sich in Glycerin, die meisten werden aber aus dieser Lösung durch Alkohol wieder gefällt. Kali- und Natronhydrat sind gleichfalls in Glycerin löslich, auch Baryt, Strontian und Kalk, in geringer Menge selbst Bleioxyd; die genannten alkalischen Erden werden aus ihrer Lösung in Glycerin durch Kohlensäure nicht gefällt. Jod löst sich in Glycerin, Chlor und Brom gleichfalls, jedoch unter Wärmeentwickelung und mit Zersetzung. Mit Salpetersäure gekocht giebt es Kohlensäure und Oxalsäure; durch ein kaltes Gemisch von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure wird es in eine Nitroverbindung umgewandelt. Mit oxydirenden Gemischen, z. B. Schwefelsäure und Braunstein oder Schwefelsäure und chromsaurem Kalium, erwärmt, giebt es Kohlensäure und Ameisensäure. Bis 150° läßt sich das Glycerin erhitzen, ohne Wasser abzugeben oder sich sonst zu verändern; es verflüchtigt sich dabei in geringem Grade unter Entwickelung eines an Lein erinnernden Geruches; stärker erhitzt destillirt ein Theil über, während ein geringerer Theil zersetzt wird; zuletzt findet die Zersetzung der rückständigen Masse unter starkem Aufschäumen sehr lebhaft statt, indem sich reichlich Acroleïn- und Acrylsäure-Dämpfe entwickeln. Der Geruch dieser Dämpfe ist charakteristisch für die trockene Destillation der gewöhnlichen Fette (Lichtschnuppe), im Gegensatz zu den flüchtigen Zersetzungsprodukten, welche aus den Fettsäuren beim Erhitzen entstehen. Mit überhitzten Wasserdämpfen läßt es sich unzersetzt destilliren. Durch Erhitzen mit wasserentziehenden Substanzen wird es in Acroleïn übergeführt. Mit Hefe und Wasser in Berührung geht es allmälig in Propionsäure über, mit faulem Käse und Kreide giebt es Aethylalkohol und Buttersäure; daß es sich auch unter den Produkten der alkoholischen Gährung befindet, wurde schon beim Alkohol erwähnt.

§. 108. Von besonderer Wichtigkeit sind die Verbindungen des Glycerins mit den Säuren. Solche Verbindungen kommen theils im Thier- und Pflanzenkörper vor, theils lassen sie sich künstlich darstellen,

indem man Glycerin mit den Säuren einfach zusammenbringt, oder das Gemisch in einem zugeschmolzenen Glasrohre einer erhöhten Temperatur aussetzt, oder die Aethyläther der betreffenden Säure mit Glycerin zersetzt, oder auch Salzsäuregas auf ein Gemisch der Säure mit Glycerin wirken läßt. Man nennt alle diese Verbindungen Glyceride, und unterscheidet Mono-, Di- und Tri-Glyceride, je nachdem mit einem Molekül Glycerin 1, 2 oder 3 Moleküle Säure verbunden sind. Daß diese 3 verschiedenen Glyceride möglich sind, erklärt sich daraus, daß das Glycerin ein dreisäuriger Alkohol ist, also 3 Hydroxylmoleküle enthält, deren Wasserstoffatome nach einander durch eine einwerthige Atomgruppe vertreten werden können, so daß die Glyceride also dieselbe Constitution haben wie alle übrigen zusammengesetzten Aether. Die Zusammensetzung ergiebt sich aus folgenden Formeln für die Glyceride der Essigsäure:

$$C_3H_5\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}\quad C_3H_5\begin{cases}OH\\OH\\O.C_2H_3O\end{cases}\quad C_3H_5\begin{cases}OH\\O.C_2H_3O\\O.C_2H_3O\end{cases}\quad C_3H_5\begin{cases}O.C_2H_3O\\O.C_2H_3O\\O.C_2H_3O\end{cases}$$

Glycerin — Monoacetin — Diacetin — Triacetin

Was die allgemeinen Eigenschaften der Glyceride betrifft, so werden wir dieselben bei den Fetten gleich näher zu erörtern haben. Es genüge hier vorläufig zu erwähnen, daß sie durch Einwirkung starker Basen, desgleichen durch starke Salzsäure, auch durch überhitzten Wasserdampf von über 220° in Säure und Glycerin zersetzt werden; die erstere Art der Zersetzung angewandt auf Fette heißt Verseifung. Glyceride mit flüchtigen Säuren geben mit Weingeist und Schwefelsäure destillirt den Aethyläther jener Säure. — Aehnlich den übrigen Alkoholen giebt auch das Glycerin mit Säuren Aethersäuren. So entsteht die Glycerinschwefelsäure, $C_3H_5(OH)^2HSO_4$, beim Zusammenbringen von Glycerin mit dem doppelten Gewichte concentrirter Schwefelsäure. Die Glycerinphosphorsäure, $C_3H_5(OH)^2PO_4H_2$, welche sich beim Auflösen von geschmolzener Phosphorsäure in Glycerin bildet, findet sich als Lecithin in der Gehirnsubstanz, im Nervenmark, Eidotter, den Blutkörperchen 2c. — Das Chlorhydrin, $C_3H_7ClO_2$, ist eine ölartige bei 227° siedende Flüssigkeit; man erhält sie, indem man mit Salzsäuregas gesättiges Glycerin längere Zeit auf 100° erhitzt, mit kohlensaurem Kalium sättigt und mit Aether auszieht; nach dem Verdunsten des Aethers bleibt das Chlorhydrin zurück. Es löst sich in Wasser, hat einen angenehm erfrischenden Geruch und schmeckt scharf. Mit Natriumamalgam geht es in Propylenalkohol über. Dichlorhydrin, $C_3H_6Cl_2O$, eine neutrale ätherisch riechende, bei 178° siedende ölige Flüssigkeit, entsteht, wenn die Auflösung von Glycerin in rauchender Salzsäure längere Zeit einer Temperatur von 100° ausgesetzt wird. Bei Einwirkung wässeriger Alkalien geht diese Verbindung in Epichlorhydrin, C_3H_5ClO, eine dem Chloräthyl ähnliche Flüssigkeit über.

Von den zusammengesetzten Aethern des Glycerins verdient das seit einiger Zeit seiner Explodirbarkeit wegen sehr viel angewandte und bekannte Nitroglycerin, Salpetersäure-Glycerinäther, $C_3H_5(O.NO_2)^3$, besondere Erwähnung. Es entsteht, wenn Glycerin

tropfenweise in ein gut abgekühltes Gemisch von concentrirter Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure eingetragen und das Gemisch darauf in Wasser gegossen wird. Es ist eine farblose Flüssigkeit, schwerer als Wasser, krystallisirt in der Kälte in langen Nadeln, schmeckt brennend süß und ist sehr giftig. Bei sehr vorsichtigem Erwärmen verflüchtigt es sich über 100° unzersetzt, langsam erwärmt verpufft es wie Schießpulver, bei schnellem Erhitzen aber sowie durch Schlag oder Stoß explodirt es mit furchtbarer Heftigkeit. Es zerfällt dabei in Kohlensäure, Wasser, Untersalpetersäure und Stickstoff. Da sich aus 1 Volumen desselben 1298 Vol. Gase entwickeln, und da diese sich dabei noch um das Achtfache, also auf 10384 Vol. ausdehnen, während Pulver nur 800 Vol. giebt, so erklärt sich hieraus seine Wirkung. Der großen Gefährlichkeit wegen vermischt man das Nitroglycerin oder Sprengöl mit $^1/_3$ Kieselguhr. Der so erhaltene Dynamit hat noch immer eine achtmal größere Kraft als Pulver, und hat vor dem Nitroglycerin den Vorzug, daß er nicht durch Stoß oder Schlag, sondern nur durch künstliche Entzündung vermittelst einer besonders construirten Zündschnur zum Explodiren gebracht werden kann.

Die Fette.

§. 109. Die wichtigsten Verbindungen des Glycerins sind die schon zu wiederholten Malen erwähnten Fette, deren allgemein verbreitetes Vorkommen, verbunden mit ihrer so großen Wichtigkeit für den Ernährungsproceß eine eingehendere Besprechung nothwendig macht. Bevor wir zu der speciellen Beschreibung derselben schreiten, wird es angemessen sein, einige allgemeine Bemerkungen über die ganze Gruppe vorauszuschicken.

Das auf den Aggregatzustand bezügliche Verhalten, welches die Fette bei gewöhnlicher Temperatur darbieten, bedingt ihre Unterscheidung in feste (Talgarten), halbfeste (Butter- und Schmalzarten) und flüssige (fette Oele). Um diese Verschiedenheit richtig zu würdigen, müssen wir zunächst beachten, daß diese Stoffe, wie sie unmittelbar aus einer Pflanze oder einem thierischen Körper gewonnen werden, keine einfachen Verbindungen sind, sondern Gemenge verschiedener Fettarten, und daß der Grad der Consistenz und die Schmelztemperatur der letzteren von ihrer Zusammensetzung mehr oder weniger abhängig ist. Bei denjenigen Einzelfetten, welche nach derselben allgemeinen Formel zusammengesetzt sind, ist der Grad der Consistenz und die Schmelztemperatur im Allgemeinen erhöht nach Maßgabe der vermehrten Zahl der Kohlenstoffatome in der betreffenden Fettsäure. Neben der Reihe der eigentlichen Fettsäuren finden wir unter den Fetten ganz besonders Verbindungen der Oelsäure; die aus dieser hervorgehenden Fette sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, und von ihrer relativen Menge in einem natürlichen Fettgemische ist hauptsächlich dessen Consistenzgrad abhängig. — Die Fette besitzen in flüssigem Zustande das Vermögen, sich gegenseitig nach allen Verhältnissen

aufzulösen, die festen lassen sich daher auch in jedem Verhältniß zusammenschmelzen. Die Schmelztemperatur der festen Fette steigt bei den wenigsten über 70°, und kann sich bei einem und demselben Fette durch länger andauernde Einwirkung eines erhöhten Temperaturgrades, ebenso wie durch rascheres oder langsameres Abkühlen ändern, z. B. beim Stearin aus Hammeltalg von 52° auf 69,7°, bei Gemischen verschiedener Fette ist sie keineswegs das arithmetische Mittel der Schmelztemperatur der einzelnen Gemengtheile; im Allgemeinen kann man annehmen, daß die Schmelztemperatur solcher Gemische niedriger ist, als dem arithmetischen Mittel entspricht. Der Uebergang aus dem festen Zustande in den flüssigen oder umgekehrt findet in der Regel durch alle Zwischenstufen der Consistenz hindurch statt, während dies bei den festen Fettsäuren nicht der Fall ist. Ein solcher halbflüssiger Zustand kann auch bedingt sein durch das Verhältniß der Mischung eines festen Fettes mit einem flüssigen, wie dies bei den natürlichen Fettgemischen in allen Abstufungen der Fall ist. Läßt man ein flüssiges Fettgemisch erkalten, so scheidet sich gewöhnlich ein fester Theil, und zwar nicht selten krystallinisch davon ab, von welchem der flüssige abgegossen wird. Bei manchen fetten Oelen bedarf es einer Temperaturerniedrigung weit unter 0°, um eine solche Sonderung zu bewirken, während aus anderen schon über 0° feste Theile in der allgemein bekannten Weise sich abscheiden. Eine solche Abscheidung kann sich so weit steigern, daß der flüssig gebliebene Theil von dem erstarrten mechanisch fest eingeschlossen ist, und daher nicht mehr davon abfließt, wenn man das Gefäß umkehrt. In dem Grade der gegenseitigen Verschiebbarkeit der Theile bieten die fetten Oele bei der gewöhnlichen Temperatur dasjenige Verhalten dar, was man als ölige Consistenz bezeichnet, im Gegensatz zu den leichtbeweglichen Flüssigkeiten. Durch Erwärmung steigert sich die Leichtflüssigkeit so, daß sie bei manchen diejenige des Wassers erreicht.

Die Fette sind, im Gegensatze zu den ätherischen Oelen, nicht flüchtig, erleiden vielmehr unter dem Einflusse erhöhter Temperatur einen mehr oder weniger tief eingreifenden Zersetzungsproceß; diese Zersetzung geht schon weit unterhalb des Temperaturgrades vor sich, wobei die Erscheinungen des Kochens eintreten, und giebt sich durch Entwickelung übelriechender Dämpfe zu erkennen. Unter den Produkten der trocknen Destillation lassen sich diejenigen unterscheiden, welche aus der Fettsäure hervorgehen, und diejenigen, welche sich durch Zersetzung der Fettbasis (also des Glycerins) bilden. Das nähere Verständniß dieser je nach der Fettart und dem angewandten Temperaturgrade vielfach sich modificirenden Verhältnisse geht aus den besonderen Eigenthümlichkeiten der einzelnen Fette hervor.

Der Geruch, durch welchen manche natürlich vorkommende Fettgemische theils ursprünglich, theils nachdem sie gewisse Veränderungen, z. B. beim Ranzigwerden, erlitten haben, sich auszeichnen, rührt immer von Beimengungen solcher Körper her, welche sich schon bei gewöhnlicher Temperatur partiell verflüchtigen, z. B. von ätherischen Oelen, oder niedrigen Gliedern der Fettsäurereihe. Solche Beimengungen können

durch geeignete Mittel nicht selten vollständig entfernt, und übelriechende Fette also geruchlos gemacht werden, z. B. durch Behandlung mit Kohle, durch Auswaschen mit schwachen Laugen ꝛc.

Im reinen Zustande sind die Fette farblos; die gewöhnlich schwach gelbliche, zuweilen auch intensivere Färbung, welcher wir bei manchen begegnen, ist durch besondere meistens nur in kleiner Menge vorhandene Farbstoffe bedingt, welche sich in dem Fette gelöst befinden, und durch geeignete Bleichungsmittel zerstört werden können. Die Geneigtheit der Fette, gewisse Farbstoffe aufzunehmen und andern Flüssigkeiten, in denen sie sich gelöst befinden, zu entziehen, benutzen wir häufig zur künstlichen Färbung, z. B. der Butter, desgleichen der Pomaden, Haaröle ꝛc.

Die Fette sind in Wasser unlöslich, ein gewisser mehr oder minder gesteigerter Grad von Löslichkeit derselben in Wasser kann aber durch die Gegenwart von Alkalien, Seifen und anderen Stoffen, welche zugleich eine chemische Einwirkung auf sie ausüben, vermittelt werden. Der Grad ihrer Löslichkeit in Alkohol ist sehr verschieden: im Allgemeinen sind sie in kaltem Alkohol schwer löslich, manche in heißem Alkohol bemerklich leichter als in kaltem, einige, z. B. das Ricinusöl, auch in kaltem ziemlich leicht löslich.

Zu den vorzüglichsten Lösungsmitteln der Fette gehört der Aethyläther, ferner flüchtige Oele (in der weiteren Bedeutung des Wortes, so daß es auch gewisse Aetherarten, Benzol und ähnliche Verbindungen in sich begreift), Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Elaylchlorür und überhaupt die Mehrzahl der im Wasser unlöslichen oder schwerlöslichen Flüssigkeiten. Zur Trennung der Fette von begleitenden Substanzen wendet man bald die eine bald die andere von jenen Flüssigkeiten als Lösungsmittel an; bisher bediente man sich meistens des Aethyläthers, ohne immer die Irrthümer genügend zu beachten, welche daraus hervorgehen, daß auch andere organische und unorganische Stoffe in demselben löslich sind.

Die fetten Oele lassen sich durch manche wässerige Lösungen in denjenigen eigenthümlichen Zustand der feinen Vertheilung und des Getrenntbleibens der einzelnen Partikelchen versetzen, wodurch ein milchiges Gemisch entsteht. Ein solches Gemisch heißt Emulsion; es erscheint, wenn auch das Oel selbst und die wässerige Flüssigkeit farblos sind, aus leicht begreiflichen optischen Gründen weiß und um so undurchsichtiger, je feiner die Fettpartikelchen und je größer ihrr Menge. Ein allgemein bekanntes Beispiel solcher emulsiver Gemische ist die Milch; ähnliche Gemische kommen auch in Pflanzen vor, und lassen sich durch Schütteln eines fetten Oeles mit eiweißhaltigen Lösungen darstellen.

Gegen einzelne feste unorganische Stoffe, z. B. Phosphor, manche Chlormetalle, basische Kupfersalze, dienen die flüssigen Fette als Lösungsmittel, und ebenso verhalten sie sich zu vielen namentlich sauerstoffarmen organischen Verbindungen; unter diesen sind manche, mit welchen sich feste und flüssige Fette nach allen Verhältnissen zusammenschmelzen lassen.

In der Geneigtheit, an festen Oberflächen zu adhäriren und in poröse feste organische und unorganische Körper einzudringen, rivalisiren

die Fette mit andern Flüssigkeiten; es beruht darauf das eigenthümliche Verhalten, welches sie darbieten beim Hervorbringen von Fettflecken, und ebenso auch die mechanischen Mittel, welche man zum Entfernen von Fettflecken anwendet, indem man diese mit nassem Thonbrei bestreicht, und denselben darauf abtrocknen läßt; desgleichen die entfettende Wirkung von Magnesia, Stärke und anderen fein vertheilten Stoffen, welche das Fett leicht aufsaugen.

Das specifische Gewicht der Fette und fetten Oele beträgt meistens zwischen 0,91 und 0,95, ist also geringer als dasjenige des Wassers, auf welchem sie bekanntlich schwimmen. Man kann es in einzelnen Fällen benutzen, um die Verfälschung eines werthvollen Oeles mit einem minder werthvollen, z. B. des Ricinusöls von 0,954 spec. Gew. mit Baumöl von 0,91 spec. Gew. zu erkennen. Bei solchen specifischen Gewichtsbestimmungen ist die Temperatur besonders zu beachten, da die Oele beim Erwärmen sich verhältnißmäßig stark ausdehnen (ungefähr $^1/_{1200}$ ihres Volumens für jeden Grad des hunderttheiligen Thermometers).

Von den übrigen physikalischen Beziehungen der Fette ist noch ihr geringes Elektricitäts- und Wärmeleitungsvermögen zu erwähnen; letzteres ist von besonderer Bedeutung für die Wärmeökonomie des Thierkörpers, welcher in den Fettablagerungen, namentlich an den äußern Körpertheilen, ein sehr wirksames Schutzmittel gegen den Wärmeverlust besitzt.

§. 110. Der chemischen Zusammensetzung nach lassen sich die Fette im Allgemeinen ansehen als Verbindungen der Fettsäuren mit Glycerin; einige Fette oder denselben wenigstens sehr nahe stehende Verbindungen enthalten kein Glycerin, sondern sind zusammengesetzte Aether. Der Hauptbestandtheil des Wallraths z. B. ist Palmitinsäure-Cetyläther, und im Wachse ist neben Cerotinsäure Palmitinsäure-Myricyläther enthalten. In der weitesten Ausdehnung des Begriffes Fett lassen sich auch Verbindungen dazu rechnen, welche überhaupt nicht jenen Zusammensetzungstypus haben, sondern nur in dem allgemeinen physikalischen Charakter und durch die Art ihres gemeinschaftlichen Vorkommens mit Stoffen jener Kategorie sich denselben anschließen, z. B. die höheren Glieder der Alkoholreihe, welche im Wallrath enthalten sind. Seitdem man das Glycerin als einen dreisäurigen Alkohol erkannt und die Bedingungen kennen gelernt hat, durch welche Verbindungen desselben mit den Fettsäuren dargestellt werden können, ist der Weg eröffnet worden, um auch fettartige Verbindungen herstellen zu können, die nicht in den natürlichen Fettgemischen vorkommen. — Was die in den Fetten enthaltenen Fettsäuren betrifft, so finden wir in ihnen besonders die eigentlichen Fettsäuren der Reihe $C_n H_{2n} O_2$; außer diesen aber ganz besonders noch die der Reihe $C_n H_{2n-2} O_2$ angehörende Oelsäure. — Die Zersetzung der Fette in Fettsäure und Glycerin kann durch verschiedene Ursachen bewerkstelligt werden. Im lebenden Körper findet sie statt unter dem Einflusse gewisser Fermentationswirkungen, z. B. beim Keimen öliger Pflanzensamen. Zu den am längsten bekannten Zersetzungsmitteln gehören diejenigen, welche beim Verseifungsprocesse wirksam sind,

nämlich Alkalien und andere starke Basen. Diese Art der Zersetzung erinnert ganz an das Verhalten anderer zusammengesetzter Aether; werden letztere der (gewöhnlich durch Erwärmen des Gemisches gesteigerten) Einwirkung einer Alkalilösung unterworfen, so bildet sich das Alkalisalz der dem Aether zu Grunde liegenden Säure und der betreffende Alkohol. Ebenso geht durch Einwirkung wässeriger Gemische starker Basen auf ein Fett die in diesem enthaltene Fettsäure an die Basis über und bildet damit eine seifenartige Verbindung, während das Glycerin dabei frei wird. Die gewöhnlichen Seifen sind Verbindungen von Kali oder Natron mit Fettsäuren; man wendet die Bezeichnung Seife aber auch auf die Verbindungen mit Kalk und anderen unorganischen Basen an. Bei der Verseifung mit Kalk, welche hauptsächlich geschieht, um aus der so gewonnenen Kalkseife nachher die Fettsäure abzuscheiden, wie es besonders zum Zweck der Fabrikation von Stearinkerzen geschieht, läßt man vortheilhaft den Kalk bei einer Temperatur von 182° (entsprechend einem Drucke von 10 Atmosphären) auf das Gemisch von Fett und Wasser einwirken; in sehr kurzer Zeit ist hierdurch der Proceß beendet, während daß bloße Kochen mit Kalkmilch zur Vollendung der Verseifung tagelang fortgesetzt werden muß. Aetzammoniak wirkt auf die meisten Fette, selbst wenn man sie anhaltend mit wässerigem Ammoniak kocht, nur unvollkommen verseifend, bildet aber damit, ebenso wie kohlensaure Alkalien, leicht emulsive Gemische, aus welchen verdünnte Säuren das Fett abscheiden. Auch entstehen durch Einwirkung des Ammoniaks zum Theil amidartige Verbindungen. — Manche Fette zersetzen sich durch überhitzten Wasserdampf bei 310°, oder durch Einwirkung von flüssigem Wasser bei derselben Temperatur in Säure und Glycerin. — Beim Erhitzen der Fette mit concentrirter Schwefelsäure bildet sich ein Gemisch von Glycerinschwefelsäure und Sulfofettsäuren, aus welchen letzteren durch Wasser die Fettsäuren abgeschieden werden, die dann mit Hülfe von überhitzten Wasserdämpfen abdestillirt werden können. Concentrirte Salpetersäure übt auf die meisten Fette eine sehr lebhafte, leicht bis zur Entzündung gesteigerte Einwirkung; durch anhaltendes Kochen mit schwächerer Salpetersäure findet eine Oxydationswirkung statt, wobei theils niederere Glieder der Fettsäurereihe, theils Bernsteinsäure und andere Glieder dieser Reihe entstehen. — Salpetrige Säure veranlaßt ein Erstarren mancher flüssiger Fette, indem sie die in denselben enthaltene Oelsäure in die ihr isomere und erst bei 44—45° schmelzende Elaïdinsäure umwandelt. Chlor und Brom, namentlich letzteres, wirken ziemlich heftig zersetzend; es bilden sich die Wasserstoffsäuren dieser Haloïde und Chlor- resp. Brom-Derivate; ähnlich, nur schwächer, wirkt Jod. — Unter den natürlichen Fetten zeigen viele eine große Neigung, sich zu zersetzen. Die Disposition zu diesem Zersetzungsprocesse, welchen man gewöhnlich das Ranzigwerden nennt, ist wesentlich gesteigert durch die Gegenwart anderer in Selbstentmischung begriffener, besonders eiweißartiger Substanzen, und erscheint umgekehrt vermindert nach Maßgabe der vorausgegangenen Entfernung dieser Beimischungen. Der charakteristische Geruch ranziger Fette, der scharf kratzende Geschmack und

die saure Reaction derselben rührt hauptsächlich von flüchtigen Fettsäuren her, welche neben Glycerin oder auch dessen bereits entstandenen Zersetzungsprodukten sich darin nachweisen und durch Auswaschen mit schwach alkalischen Flüssigkeiten entfernen lassen. Auch ohne Gegenwart fermentirend wirkender Substanzen erleiden die Fette in Berührung mit der Luft eine mehr oder minder tief eingreifende Zersetzung; dieselbe ist hauptsächlich bedingt durch einen bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehenden Oxydationsproceß unter Aufnahme von Wasser. Die Absorption des Sauerstoffs läßt sich in graduirten mit Sauerstoffgas gefüllten Glasröhren leicht verfolgen; sie findet anfangs nur langsam, nach und nach aber rascher statt, und es kann die Menge des innerhalb eines längeren Zeitraums absorbirten Gases bis zu dem mehr wie hundertfachen Volum des Fettes betragen. In dem Maße, wie die Berührungsfläche für den Sauerstoff vergrößert ist, wird die Oxydation eine beschleunigte, und steigert sich unter Umständen bis zur Entzündung, besonders bei Leinöl, Hanföl, überhaupt den sogenannten trocknenden Oelen, wenn mit denselben Wolle, Baumwolle, Leinwand, Papier oder andere lockere poröse Stoffe getränkt sind. — Je nach dem Verhalten, welches flüssige Fette in Bezug auf die durch Einwirkung der Luft bedingten Veränderungen darbieten, unterscheidet man trocknende Oele, d. i. solche, welche in dünnen Schichten an der Luft zu einer zähen festen eiweißartigen Masse eintrocknen, und schmierig werdende Oele, d. i. solche, welche an der Luft und bei längerer Aufbewahrung zwar eine dickliche Consistenz annehmen, aber nicht zu einem Firniß erhärten, sondern schmierig bleiben und dabei ranzig werden. Der Unterschied der beiderlei Oele beruht auf dem eigenthümlichen Verhalten des in denselben enthaltenen flüssigen Gemengtheils, welcher bei den nicht trocknenden Oelen Oleïn ist und sich durch die Eigenschaft auszeichnet, unter Einwirkung salpetriger Säure zu Elaïdin zu erhärten, eine Eigenschaft, welche dem flüssigen Theile der austrocknenden Oele nicht zukommt. — Die bei der trocknen Destillation der Fette sich bildenden Produkte sind außer verschiedenen fetten Säuren (Stearinsäure, Palmitinsäure, Buttersäure) gasförmige, flüssige und feste Kohlenwasserstoffe, Essigsäure, Kohlensäure, ferner die als Zersetzungsprodukt der Oelsäure sehr bezeichnende Sebacinsäure, die daher auch den Namen Brenzölsäure führt, und das aus der Zersetzung des Glycerins hervorgehende Acroleïn. Haben die Dämpfe aller dieser Körper einen höheren Temperaturgrad zu erleiden, wie dies z. B. bei den zur Bereitung des Oelgases dienenden Veranstaltungen geschieht, so resultiren fast nur gasförmige mit leuchtender Flamme brennende Produkte.

§. 111. Das Vorkommen der Fette betreffend, so ist es in beiden organischen Naturreichen ein sehr allgemeines, und den physiologischen Verhältnissen nach gehören sie zu den wichtigsten Stoffen. Einen wesentlichen Unterschied zwischen den thierischen und pflanzlichen Fetten kann man nicht anerkennen, denn wenn auch einzelne bisher nur in den einen oder den andern Organismen aufgefunden sein sollten, so ist dafür um so unzweifelhafter die Identität der wichtigsten Ge-

mengtheile der natürlichen Pflanzenfette mit denen des Thierkörpers festgestellt.

In den Pflanzen sind besonders häufig die Samen durch Gehalt an Fett oder fettem Oel ausgezeichnet; dasselbe hat hier die nämliche Bedeutung wie bei den mehligen Samen die Stärke, dient also zur Ernährung der beim Keimen sich entwickelnden jungen Organe, und verschwindet mit fortschreitendem Keimungsprocesse. Während seine Menge bei den zum Behufe der Oelgewinnung cultivirten Samen prävalirt, ist es in manchen Samen begleitet von größeren oder kleineren Mengen Stärke oder anderer Stoffe, welche demselben Zwecke dienen; nicht selten beschränkt sich das Vorkommen auf den Embryo und die demselben zunächst liegenden Theile, so daß es dann weniger die Bedeutung eines aufgespeicherten Nahrungsstoffes als diejenige eines Schutzmittels für die Organe zu haben scheint. Letzteres ist z. B. der Fall beim Getreide, wo der Oelgehalt nicht über $1\frac{1}{2}$ Procent beträgt; beim Mais steigt er schon auf mehrere Procente; in den durch ihren Gehalt an Stärke ausgezeichneten Samen der Roßkastanie hat man bis zu 8 Proc. gefunden. Der Oelgehalt des Rapses, Rübsens und anderer Samen aus derselben Familie (der Cruciferen) beträgt durchschnittlich 40—50 Procent, im Leinsamen 20—30, Leindotter 40, Hanf 25 bis 35, Madia 35, Sonnenblume 25, Mohn 40 bis 50, Kürbis 25, Bucheckern 25 bis 30, Pflaumenkernen 33, süßen Mandeln 40 bis 50, bittern Mandeln 30 bis 40, Haselnuß und Wallnuß 60, Kiefer und Rothtanne 24, Traubenkernen 22, Ricinus 62, Oliven 9 bis 11. Außer den genannten sind durch Oelgehalt ausgezeichnet die Samen der Palmen, und in dieser Beziehung besonders zu erwähnen die Cocos-Palme, von welcher 50 Nüsse 4 Liter Oel geben, und die Samen von Elais guineensis. Auch sei hier noch an den reichlichen Gehalt an Fett in den Cacaobohnen, in den Muskatnüssen, den Samen von Arachis hypogaea, den Früchten verschiedener Myristica-Arten, den Lorbeeren, den Behennüssen (Moringa oleifera) erinnert. — Außer dem Farbstoffe, welcher den meisten natürlichen Pflanzenfetten anhaftet, enthalten manche noch besondere anderweitige Stoffe aufgelöst, z. B. im Crotonöl (aus den Samen von Croton Tiglium) ist die durch stark abführende und brechenerregende Wirkung ausgezeichnete Crotonsäure, im Oel des Spindelbaumes (Evonymus europaeus) Benzoësäure enthalten. — Außer den Samen enthalten auch andere Pflanzenorgane, meistens jedoch nur kleinere Mengen Fett; dieses beschränktere Vorkommen ist ein durch die ganze Pflanzenwelt so allgemein verbreitetes, daß man in jeder Pflanze und jedem Theile derselben mindestens Spuren fettartiger Verbindungen antrifft. — Wachsartige Stoffe kommen sehr allgemein in den Cuticularorganen und von denselben abgelagert auf der Oberfläche der Pflanzen vor. Der zarte Hauch, welcher auf Blättern und Früchten aufliegend denselben einen eigenthümlichen matten Glanz verleiht, ist eine mehr oder minder feine Schicht einer wachsartigen Aussonderung. Derselbe Stoff bedeckt dieselben Organe bei manchen Pflanzen als ein reichlicherer Ueberzug, welcher sich von der Oberfläche abschaben und in größeren Mengen ansammeln läßt, z. B.

das sogenannte Palmwachs auf der Rinde von Ceroxylon andicola, das Carnauba-Wachs von den Blättern einer brasilianischen Palme, das Zuckerrohrwachs auf dem Stamm und den Blattstielen des Zuckerrohrs, besonders der violetten Varietät, und eine ähnliche Absonderung auf den Stengeln mancher anderer Gräser. Das chinesische Wachs wird in Folge des Stichs einer Coccusart von mehreren in China wachsenden Bäumen secernirt. Ferner sind mit einer dickeren Wachsschicht überzogen die Früchte verschiedener Myrica-Arten, das Croton sebiferum, Tomex sebifera, Rhus succedaneum, die Bracteen von Musa paradisiaca und Strelitzia farinosa. Dahin gehört auch das Wachs, welches sich aus dem Kork und allen sonstigen korkähnlichen Cuticulargebilden, z. B. den Kartoffelschalen, durch Aether und heißen Alkohol ausziehen läßt. Es liegt nahe, die physiologische Bedeutung des unter diesen Verhältnissen vorkommenden Wachses in dem Schutze gegen die atmosphärischen Einwirkungen zu suchen, welche es den Oberhautorganen verleiht, in dieser Beziehung also die Function der Cuticularmembranen wesentlich unterstützt. Auch dem Chlorophyll, dem grünen Pflanzenfarbstoff, dienen wachsartige Körper als Unterlage.

Im Thierkörper gehören Fette zu den am Stoffwechsel und den sonstigen Functionen des Organismus sich wesentlich betheiligenden Stoffen. Es gilt dies namentlich für die höheren Thierklassen, während in den untersten diese Verbindungen so sparsam auftreten, daß man die Gegenwart minutiöser Mengen derselben nur durch Behandlung der trocknen Substanz des Organismus mit Aether oder andern Lösungsmitteln nachweisen kann. Bei den höhern Thieren finden sich in einzelnen Organen constant deutliche Ansammlungen von Fett, welches selbst nach vorausgegangenen abmagernden Krankheiten nicht ganz verschwindet, und daher als wesentlicher Bestandtheil der Organe, wenigstens als unentbehrliches Schutzmittel derselben gegen mechanische Einwirkungen, gelten kann, so namentlich in den Augenhöhlen und am Herzen. Zu den hauptsächlichsten Ablagerungsorten größerer Mengen von Fett im wohlgenährten Thierkörper gehört das die Muskeln bedeckende Zellgewebe unter der Lederhaut, die Unterleibshöhlen, besonders die Umgebung der Nieren, das Gekröse und das Netz, ferner die größeren Zwischenräume zwischen mehreren großen Muskeln und selbst zwischen einzelnen Muskelbündeln, desgleichen zwischen den Bündeln der größeren und mittleren Nervenstämme. Durch besondere abnorme Ernährungseinflüsse kann es bedingt sein, daß auch die Leber ein Ansammlungsort für reichliche Fettmassen wird, wie dies z. B. bei genudelten Gänsen der Fall zu sein pflegt. Ein bemerkenswerthes Beispiel von besonderen fettausscheidenden Organen sind die zum Einölen des Haares bestimmten (also auch den fettigen Theil des Wollfettschweißes absondernden) kleinen Drüsen, welche innerhalb der Haut kreisförmig um den untern Theil des Haares gestellt sind und deren Ausführungsgänge in den das Haar umschließenden Hohlraum münden. Das Knochenmark besteht aus Fett, während die eigentliche Knochensubstanz nur geringe Mengen davon enthält. Ueberall, wo das Fett reichlicher angesammelt ist, befindet es sich in ovalen oder

polyedrischen Zellen eingeschlossen, welche haufenweis beisammenliegend ein eigentliches Zellgewebe bilden, und von einem feinen Blutgefäßnetz durchzogen sind. Sparsamere Ablagerungen von Fett in festen Organtheilen des Körpers sind, indem es von den Gewebselementen aufgesogen ist, durch das Mikroskop direct gar nicht wahrzunehmen, ebenso wie in thierischen Flüssigkeiten, welche es aufgelöst enthalten, z. B. Blut, Galle, oder wo es mit eiweißartigen Körpern ein gleichartiges Gemisch bildet, wie in der Markmasse der Nervenfasern. Am deutlichsten tritt es für die mikroskopische Wahrnehmung hervor in emulsiven Flüssigkeiten, besonders im Chylus, in der Lymphe und in der Milch. — Die Menge des Fettes im Thierkörper ist den größten Schwankungen unterworfen nach Maßgabe der für jedes Thier besondern natürlichen Disposition zur Erzeugung und Ansammlung von Fett, und bei einem und demselben Individuum nach Maßgabe des Alters, des Gesundheitszustandes, der Lebensweise, klimatischer Einwirkungen und des Futters, überhaupt der ganzen Ernährungsweise, auch erscheint sie in gewissem Grade abhängig von Periodicitätsverhältnissen, wie sie sich namentlich in den geschlechtlichen Verrichtungen aussprechen, und daher bei castrirten Thieren zurücktreten. Das Gewicht der Fettmassen, welche beim Schlachten der Thiere als Talg gesondert werden (also besonders das Fett aus der Unterleibshöhle), beträgt bei gemästeten Ochsen und Hammeln bis zu 11 Procent vom Körpergewicht des Thieres; durchschnittlich kann man als einen guten Ertrag 8 Procent annehmen. Außerdem enthält aber auch das Fleisch solcher Thiere beträchtliche Mengen von Fett eingeschlossen, welche zusammengenommen mindestens ebensoviel betragen wie die Talgmasse, da das Fleisch solcher Thiere, wie es vom Schlächter verkauft wird, noch zwischen 10 und 20 Procent Fett enthält, die ausgeschlachtete Fleischmasse aber ungefähr die Hälfte vom lebenden Körpergewichte beträgt. Die Verhältnißzahl des Fettes zum Fleische erscheint noch viel größer, wenn man sie mit der trockenen Substanz des letztern vergleicht, welche bei fettlosem Muskelfleische nur 26 Proc. ausmacht. Bei fetten Schweinen hat man durch gesonderte Abscheidung allen Fettes, also auch des unter der Haut und zwischen den Muskeln 2c. abgelagerten, das Gesammtgewicht desselben bis gegen 30 Procent vom lebenden Körpergewichte beobachtet. Dieselbe Zahl hat auch Anwendung auf ausgemästete Gänse, welche bei 7 Kilo Körpergewicht nicht selten bis zu 2 Kilo an ausgebratenem reinem Schmalze liefern. — In der Beschaffenheit der natürlichen Fettgemische des Thierkörpers, und zwar weniger in Bezug auf die einzelnen Fettarten, als in dem Verhältniß ihrer Mengung, zeigt sich ein bestimmter Typus für jede Thierspecies, und bei einem und demselben Thiere eine gewisse Abhängigkeit von äußern Einwirkungen, auch eine bemerkliche Verschiedenheit für die einzelnen Organe. Was namentlich die Ungleichheit des relativen Gehaltes an oleïnartigem Fett zu talgartigem oder den von diesem Verhältnisse abhängigen Grad der Consistenz des betreffenden Fettgemisches betrifft, so stellt sich ein unverkennbarer Zusammenhang dieses Verhältnisses mit der Blutwärme des Thieres und der äußern Temperatur, unter deren Einfluß

es sich befindet, heraus, ähnlich wie letzteres auch von den Pflanzenfetten in gewissem Grade gilt. Der niedrigeren Temperatur entspricht ein größerer Oleïngehalt, bei höherer Temperatur vermehrt sich die Menge der festen Fette. Daher findet sich im Allgemeinen bei kaltblütigen Thieren und unter den warmblütigen bei denen, welche im Wasser leben, oder einem kälteren Klima angehören, leichtflüssiges Fett; bei einem und demselben Thiere pflegt auch das an den äußeren Körpertheilen befindliche Fett oleïnhaltiger zu sein, als das in den inneren Organen abgelagerte, z. B. das Nierenfett. Unverkennbar macht sich der Einfluß der Jahreszeit in der Consistenz des Milchfettes (der Butter) bemerkbar, auch abgesehen von der veränderten Beschaffenheit des Futters, dessen Betheiligung an diesen Verhältnissen jeder Hausfrau bekannt ist, welche versucht hat, Gänse mit verschiedenem Futter zu mästen. Der Gegensatz spricht sich am deutlichsten aus in der oleïnflüssigen Beschaffenheit des Fettes der Fleischfresser, Omnivoren und der körnerfressenden Thiere gegenüber dem mehr talgartigen Fette der Grasfresser. Den von der Lebensweise bedingten Unterschied erkennen wir am besten, wenn wir das Fett des Wildes mit demjenigen der Hausthiere derselben Art vergleichen. Ist in der Nahrung eines Thieres schon Fett enthalten, so macht sich dessen Beschaffenheit in der Qualität der Fett-Ansammlungen und Aussonderungen des Organismus geltend; mit Recht leitet man den thranigen Geschmack vieler auf dem Meere lebender Enten von der Fischnahrung dieser Vögel her; bei der Verfütterung von Oelkuchen an Milchkühe nimmt die Milch und die aus dieser bereitete Butter den Geschmack an, welcher an jenen Gemengtheil der Nahrung erinnert. Ueber die Bestandtheile der Nahrung, welche zur Fetterzeugung im Thierkörper dienen, ist man bis jetzt noch nicht zu einer endgültigen Entscheidung gelangt. Boussingault und Dumas suchten die Ansicht zu vertheidigen, daß der thierische Organismus kein Fett erzeuge, sondern dasselbe nur assimiliren könne; es müsse daher der Fettgehalt des Futters als Maßstab für dessen Werth als fettlieferndes Material dienen. Diese Ansicht fand in Liebig einen siegreichen Gegner; er bewies durch Thatsachen, daß reichliche Fettansammlungen im thierischen Körper stattfinden können, wenn die Nahrung auch keine jenen Mengen entsprechende Quantitäten fettartiger Verbindungen enthält oder wenn sie selbst ganz frei davon ist. Die Umwandlung sowohl zuckerartiger wie eiweißartiger Bestandtheile der Nahrung in Fett brachte er in Verbindung mit dem Respirationsproceß und suchte die Entstehung des Fettes zurückzuführen auf einen Zersetzungsproceß jener sauerstoffreicheren Stoffe (der Kohlehydrate und Proteïnverbindungen), wobei in Folge eines Mißverhältnisses zwischen dem durch die Nahrung zugeführten Kohlenstoff und dem eingeathmeten Sauerstoff, letzterer in Form sauerstoffreicher Verbindungen, nämlich als Kohlensäure und Wasser aus der organischen Substanz austritt, und indem dies geschieht, zugleich zur Wärmeerzeugung beiträgt; ähnlich also wie die Entstehung des kohlenstoffreicheren und sauerstoffärmeren Alkohols aus dem Zucker durch gleichzeitiges Auftreten von Kohlensäure sich erklärt, und dieser Proceß gleichfalls von Wärmeentwickelung begleitet ist. Die

Bildung von Fett aus eiweißartigen Stoffen läßt sich denken als bedingt durch gleichzeitiges Entstehen von Harnstoff und Kohlensäure. Boussingault, von der richtigen Würdigung der großen praktischen Tragweite ausgehend, welche den theoretischen Voraussetzungen über das Werthverhältniß der einzelnen Bestandtheile der thierischen Nahrung als Materialien zur Fetterzeugung beigemessen werden muß, eröffnete eine neue Quelle der Belehrung durch besondere, mit großer Sorgfalt durchgeführte Fütterungsversuche an Schweinen, welche nur mit Kartoffeln gefüttert wurden, und bei welchen er das Verhältniß der Zunahme an Fett zu dem Fettgehalte des Futters möglichst genau feststellte. Das Resultat dieser Versuche schien seiner frühern Ansicht günstig zu sein; es läßt sich aber mit Recht dagegen einwenden, daß bei reinem Kartoffelfutter eine normale Ernährung des Schweines als eines auf stickstoffreiche Nahrung angewiesenen Thieres überhaupt nicht möglich ist, und daher auch schon von vornherein eine wesentliche Bedingung der Fetterzeugung fehlte. Ganz anders stellt sich die Wirkung solchen Futters bei Mastochsen; über diese liegen hinreichende Erfahrungen vor, daß sie mit bloßen Kartoffeln und einer verhältnißmäßig geringen Zugabe von Heu vollständig fett gemacht werden können. Einen der schlagendsten Beweise für die Umsetzbarkeit des Zuckers in fettähnliche Verbindungen hat man aus den Beobachtungen Huber's und Gundlach's über die Entstehung des Wachses in Bienen, welche nur mit Honig gefüttert wurden, während sie Wachs bereiteten, entnommen; nach diesen Beobachtungen kommt auf 10 Gewichtstheile verzehrten Honigs 1 Theil neugebildeten Wachses, also eine weit größere Menge als in dem nur Spuren von Wachs enthaltenden Honig vorhanden war*). Ist nun auch hierdurch und durch Fütterungsversuche an Mastthieren sowohl wie an Milchkühen, wobei das statische Verhältniß der Einnahmen des Körpers gegenüber seinen Erzeugnissen und Ausgaben in Bezug auf das Fett ermittelt wurde, außer allen Zweifel gestellt, daß der Organismus aus anderweitigen Bestandtheilen der Nahrung Fett erzeugen kann, so ist damit doch keineswegs erwiesen, daß es ihm völlig entbehrlich sei; es bleibt vielmehr noch immer ein gewisser Grad von Wahrscheinlichkeit für das Begründetsein der die beiden einander entgegenstehenden Ansichten vermittelnden Vorstellung übrig, daß der Ernährungsproceß durch das Vorhandensein wenn auch nur kleiner Mengen von Fett in der Nahrung eine Stütze findet für die zur Umsetzung anderer organischer Stoffe in fettartige Verbindungen erforderliche chemische Energie. Bei den auf die Beantwortung der ganzen Frage gerichteten Fütterungsversuchen wird man sein Augenmerk auch noch besonders auf den bisher wenig berücksichtigten Umstand richten müssen, wie jede Futtermischung nicht nur auf Fettbildung im Allgemeinen hinwirkt, sondern namentlich auch den Ab-

*) Die Bildung von Fett aus Kohlehydraten scheint auch daraus hervorzugehen, daß bei der alkoholischen Gährung nicht nur das Auftreten von Glycerin, sondern sogar das von wirklichem Fett beobachtet ist.

lagerungsherd für das Fett im Organismus bedingt. Schulze glaubt nach den Berichten von Schlächtern annehmen zu dürfen, daß das an eiweißartigen (und fetten?) Stoffen reichere Futter auf die Vermehrung der Fettansammlung in der Unterleibshöhle hinwirkt, also die Talg- und Schmalzausbeute vermehrt, während die durch minder kräftiges Futter zu einem gleichen äußerlich beurtheilbaren Grade der Ausmästung gebrachten Thiere das Fett verhältnißmäßig mehr in dem Unterhautzellgewebe und zwischen dem Fleische abgelagert enthalten.

Die Bedeutung des Fettes als Bestandtheil des thierischen Organismus ist eine sehr vielseitige, nämlich bald eine überwiegend mechanische, bald eine im weiteren Sinne physikalische, bald eine mehr aus dem chemischen Gesichtspunkte zu deutende. Es dient als ein die Beweglichkeit aller Organe erleichterndes und die nachtheilige Wirkung der Reibung, des Druckes und Stoßes von denselben abwendendes Ausfüllungsmittel der Zwischenräume zwischen Haut, Muskeln, Knochen, Gefäßen, Nerven und Eingeweiden, hierzu durch seine flüssige Beschaffenheit und sonstigen Eigenschaften sowie durch die Art des Eingeschlossenseins in Zellen mit zarten elastischen Wandungen, welche zu einem jenem Zwecke entsprechend organisirten Gewebe vereinigt sind, in hohem Grade geeignet. Gleichwie allenthalben in der organischen Natur die Zweckmäßigkeit der Anordnungs- und Mischungs-Verhältnisse sich in dem äußern Totalausdrucke der Harmonie und Schönheit der Formen wiederspiegelt, so bedingt die Art der Vertheilung des Fettes die dem Schönheitssinne entsprechende Abrundung der Körperformen des Organismus, wodurch das gesunde gutgenährte Individuum von dem abgemagerten sich so vortheilhaft auszeichnet, und worin wir die gesunde Turgescenz desselben im Ganzen und in seinen einzelnen Organen mit einem Blick beurtheilen. Daß dies im vollendetsten Grade auf den menschlichen Körper Anwendung findet, bedarf weiter keiner Beweisführung. Selbstverständlich sind die Ueberschreitungen der Grenzlinien des äußerlich schönen und das Extrem der Fettleibigkeit als der Ausdruck der nicht mehr normalen inneren Functionen anzusehen, so sehr sie auch bei der Mästung der Thiere dem vorgesteckten Ziele des Züchters und Producenten entsprechen mögen. — Der Gegensatz, welchen das Fett zum Wasser und den meisten wässrigen Flüssigkeiten in Bezug auf Löslichkeit darbietet, und der an vollständige Unlöslichkeit grenzende geringe Grad der gegenseitigen Schwerlöslichkeit dieser Stoffe, desgleichen die Wechselbeziehungen derselben zu den Capillaritäts-, Adhäsions- und Diffusionsverhältnissen machen sich allenthalben in der mannigfaltigsten und in einer die Lebensverrichtungen des Organismus tief berührenden Weise geltend. Für die Würdigung der molekularen Verhältnisse des Fettes muß außerdem noch der Antheil in Betracht gezogen werden, welchen auf Modificirung derselben die Gegenwart emulsiver und partiell auflösend wirkender Substanzen (Galle) ausübt. Von den übrigen physikalischen Beziehungen des Fettes zu den Lebensfunctionen und -Bedingungen des thierischen Organismus ist eine der wichtigsten diejenige, welche sich aus seinem geringen Wärmeleitungsvermögen in Verbindung

mit der Art der Ablagerung der Fettmassen in gesonderten, durch Wandungen abgetheilten Behältern ableitet. Es wird dadurch zu einem ausgezeichneten Schutzmittel gegen äußere Temperatureinwirkungen, und bewährt sich als solches überall, wo die Nothwendigkeit eines solchen Schutzes zur Erhaltung constanter Temperatur sich sowohl für den ganzen Organismus, wie für einzelne ihres Schutzes besonders bedürftige Organe erkennen läßt; ersteres am auffallendsten bei den auf und im kalten Wasser lebenden warmblütigen Thieren, unter welchen sich auch diejenigen befinden, welchen wir um ihres reichen Fettgehaltes willen nachstellen. — Der Antheil des Fettes an den chemischen Vorgängen im Organismus ist keineswegs auf seine Verwendung als Respirationsmittel und als wärmeerzeugendes Material beschränkt, obschon diese Bedeutung desselben mit in vorderster Linie steht, wo es sich um das Ursächliche der Wärmeerzeugung und um die Würdigung jedes einzelnen von den der Oxydation im Blute unterliegenden Stoffen handelt. Wir brauchen nur das Vorhandensein fettartiger Verbindungen im Eidotter und allenthalben da, wo Zellenentwickelung und überhaupt organische Neubildung im Körper stattfindet, zu beachten, um das Fett als einen Stoff zu erkennen, welcher sich an den wichtigsten vitalen Vorgängen in einem viel weiteren Sinne betheiligt. Dies spricht sich u. a. auch darin aus, daß es ein constanter und wesentlicher Bestandtheil der Milch ist, und daß unser eigener Organismus in einem gewissen Grade das Bedürfniß nach dem Genusse fettartiger Nahrungsmittel hat. Unzweifelhaft dient das Fett außerdem als Respirationsmittel, und wird unter Umständen sogar als alleiniges Material für diesen Zweck verwendet; auch hat es in dieser Beziehung wegen der großen Menge von Sauerstoff, welche es vermöge seiner elementaren Zusammensetzung bei der Oxydation in Anspruch nimmt, und wegen der entsprechenden Wärmemenge, welche es liefern kann, vor den Kohlehydraten den Vorzug, und würde von diesen, da wo größere Mengen wärmeerzeugender Substanz consumirt werden sollen (bei dem Aufenthalte im arktischen Klima), oder wo ein für längere Zeit ausreichender Vorrath an Respirationsmaterial dem Körper selbst entzogen werden soll (Winterschlaf der Thiere) nicht ersetzt werden können. Werden dem Blute die zum Stoffumsatze im Organismus erforderlichen Materialien vom Magen und Darmkanal aus in ungenügender Menge oder gar nicht zugeführt, wie es bei hungernden, desgleichen an gestörter Assimilation leidenden und im Winterschlaf begriffenen Thieren der Fall ist, so verlangsamen sich zwar bis zu einem gewissen Grade die Oxydations- und sonstigen Zersetzungsvorgänge, setzen sich aber, so lange das Leben überhaupt andauert, fort, indem der chemische Proceß an den Blutbestandtheilen, an den Substanzen der Organe und dem im Zellgewebe abgelagerten Fette zehrt. Letzteres vermindert sich verhältnißmäßig am reichlichsten, und wird nach und nach bis auf ein Minimum consumirt. Den normalen Störungen und Unterbrechungen des Assimilationsprocesses gehen daher entsprechend den Bedürfnissen des Organismus Fettansammlungen voraus, und am Ende der Störungsperiode findet man dieselben aufgezehrt; sie hatten haupt-

sächlich als Oxydationsmaterial gedient und sind in Form von Kohlensäure und Wasser aus dem Körper ausgetreten.

§. 112. **Technisches, die Gewinnung, Reinigung und Verwendung der Oele und Fette betreffend.** Die Gewinnung der pflanzlichen Fette beruht auf mechanischen Processen, welche je nach den Structurverhältnissen der das Oel einschließenden Pflanzenorgane, nach der Beschaffenheit der begleitenden Substanzen und nach dem Grade der Dünnflüssigkeit des Oeles, auch nach seinem Verwendungszwecke verschieden sind. Bei den im südlichen Europa, nördlichen Afrika und andern Ländern ähnlichen Klimas cultivirten **Oliven** ist es in der fleischigen Fruchthülle enthalten, welche wegen der begleitenden saftigen und schleimigen Stoffe die Gewinnung des Oeles erschwert. Farbe, Reinheit und überhaupt Qualität des Olivenöls hängen theils von dem Grade der Reife der Frucht, theils von der Art der Behandlung ab. Das beste, dabei leichtflüssigste und haltbarste erhält man aus den gehörig ausgereiften, unverletzten, bald nach der Reife geernteten und unmittelbar darauf unter mäßigem Drucke ausgepreßten Früchten. Haben diese erst einen Gährungsproceß durchgemacht, so geben sie das Oel leichter ab, besonders nachdem sie zu einem zarten Brei gemahlen sind. Durch Umrühren des abgepreßten Markes mit kochendem Wasser und nochmaliges Pressen wird ein zweites minder feines Produkt gewonnen, und der Rückstand dann noch weiter verarbeitet, um eine hauptsächlich nur technisch zu verwendende geringere Sorte daraus darzustellen. Die feineren Sorten dienen als Speiseöle und zum Einölen der Zapfenlager an Uhren, die geringeren zu mancherlei technischen Zwecken, besonders als Erleuchtungsmaterial, zum Einfetten der Wolle, zur Türkischrothfärberei und zur Seifenfabrikation (Marseiller, Venetianische, Spanische, desgl. die medicinische Seife). Auch durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff kann das Olivenöl, ebenso wie viele andere Oele gewonnen werden. — Das **Ricinusöl** wird durch einfaches Pressen gewonnen, oder indem man die Samen zuerst röstet, und sie dann mit Wasser auskocht, wodurch sich das Oel ähnlich wie die Cacao-Butter aus dem Cacao und ebenso das butterartige Fett aus den Kernen gewisser Palmenfrüchte abscheidet. — Die Fabrikation der Oele aus den Samen der bei uns cultivirten Oelgewächse, hauptsächlich also Raps, Rübsen, Lein und Leindotter, ist theils durch die Zähigkeit und Feinzelligkeit des Samenzellgewebes, theils durch die schleimige Beschaffenheit der begleitenden Bestandtheile des Zellsaftes erschwert. Es muß das Zellgewebe zuerst zerrissen und zertrümmert werden, wobei als ein sehr hemmender Umstand die durch das heraustretende Oel bedingte Schlüpfrigkeit der in Zerkleinerung begriffenen Masse wirkt. Diese Zerkleinerung geschieht so, daß die Samen, nachdem sie dem neueren Verfahren gemäß zuerst durch eiserne Quetschwalzen (ähnlich den Malzquetschen) hindurchgegangen sind, entweder unter einem Stampfwerke oder durch senkrecht stehende auf einer horizontalen ringförmigen Bahn herumschleifende Mühlsteine eine hinreichend oft wiederholte Quetschung und Reibung erfahren. Die so zertrümmerte Masse kommt nun in besondere Pfannen, die durch directes

Feuer oder noch besser mittelst doppelten Bodens durch Wasserdämpfe von höherer Spannung geheizt werden. Der Zweck dieses Erhitzens ist ein doppelter: einmal das in den zertrümmerten Samen noch enthaltene Wasser zu verdampfen und dadurch den Uebergang der schleimigen und eiweißartigen Stoffe in das Oel zu verhindern, außerdem aber auch dem Oele eine leichtflüssige Beschaffenheit zu geben, durch welche es beim nachherigen Pressen sich von den festen Substanzen besser trennt. Die Masse wird daher in Portionen getheilt, welche in Tücher von festen Fäden eingeschlagen, und durch eiserne Platten von einander getrennt gehalten, noch warm der Auspressung unterworfen werden. Diese geschah früher allgemein durch die theilweise noch üblichen Keilpressen; in den im größeren Maßstabe und mit den vollkommensten mechanischen Mitteln arbeitenden Oelfabriken bedient man sich jedoch seit längerer Zeit der geräuschlos arbeitenden, die angewendete Kraft am vollkommensten ausnutzenden und in jeder Beziehung den Vorzug verdienenden hydraulischen Pressen. — In neuerer Zeit wird die Gewinnung des Oeles mittelst Extraction durch Schwefelkohlenstoff immer mehr angewandt, besonders seitdem das Vorurtheil, welches von Seiten der Landwirthe anfangs gegen die Anwendung der hierbei gewonnenen Rückstände herrschte, geschwunden ist, und liefert durchschnittlich einen höheren Ertrag wie die reine Pressung; so verhält sich z. B. die aus Palmkernen durch Extraction gewonnene Oelmenge zu der durch Pressung erhaltenen wie 6 : 4.

Der ausgepreßte Rückstand, die Oelkuchen, können allenfalls nach gehöriger Zertrümmerung und Zerreibung einer zweiten Pressung unterworfen werden, um einen Theil des darin noch zurückgebliebenen Oeles herzugeben. In landwirthschaftlicher Beziehung haben die Oelkuchen eine sehr hohe Bedeutung als eins der vorzüglichsten Mittel, geringere (d. h. besonders an eiweißartigen und fettigen Stoffen ärmere) Futtermaterialien, welchen man sie im entsprechenden Verhältnisse zusetzt, dahin zu verbessern, daß ein dem Nährzwecke möglichst vollkommen entsprechendes Gemisch daraus wird, indem man die gepulverten Oelkuchen dem Futter beimengt; auch giebt man sie in Wasser eingerührt dem Vieh als Getränk, und vervollständigt in solcher Form den Ernährungsproceß, den das übrige Futter für sich allein nicht genügend erzielen würde. Um ihre Bedeutung für diesen Zweck gehörig würdigen zu können, müssen wir uns die Zusammensetzung derselben vergegenwärtigen. Folgende Tabelle giebt eine Zusammenstellung des Gehaltes der gebräuchlichsten Preßrückstände; die Zahlen sind dem Werke von Dietrich und König „Zusammensetzung und Verdaulichkeit der Futterstoffe" entnommene Mittelzahlen.

Futterstoff	Wasser	Stickstoff-Substanz	Fett	Stickstoff-freie Extract-stoffe	Holzfaser	Asche
Leinkuchen . . .	12,19	29,48	9,88	29,91	9,69	8,85
Leinmehl . . .	12,00	32,72	2,27	38,57	7,28	7,16
Rapskuchen . . .	11,34	31,59	9,66	29,36	11,00	7,05
Rapsmehl . . .	8,51	33,14	2,95	34,10	13,41	7,89
Rübsenkuchen . .	12,43	28,31	10,95	24,25	16,79	7,27
Rübsenmehl . . .	7,20	36,80	2,40	26,90	18,10	8,60
Hanfsamenkuchen .	9,91	29,84	6,48	21,26	24,70	7,81
Leindotterkuchen .	11,77	33,10	9,21	27,65	11,59	6,68
Mohnkuchen . .	11,45	31,91	8,17	25,89	11,53	11,05
Palmkernkuchen .	10,53	16,89	11,99	38,96	17,39	4,24
Palmkernmehl . .	10,47	18,43	3,22	43,74	20,15	3,99
Buchelkuchen . .	16,10	18,15	8,34	28,39	23,89	5,13

Diese Zahlen können als Mittelzahlen und zur allgemeinen Orientirung gelten; in concreten Fällen, wo es sich um den Ankauf größerer Mengen eines dieser Stoffe und also um die Bestimmung des aus dem Gehalte an den verschiedenen Nährstoffen sich ergebenden reellen Werthes desselben handelt, ist es sehr zu empfehlen, denselben vor dem Ankaufe einer Analyse von competenter Seite unterziehen zu lassen. — Wie sich aus diesen Zahlen ergiebt, beträgt der Gehalt an stickstoffhaltigen (also eiweißartigen) Substanzen in den Oelkuchen ungefähr 30 Procent, ist also mindestens doppelt so hoch, als derjenige des Getreideschrotes, und würde danach der Werth der Oelkuchen als eines Mittels, die ernährenden Leistungen geringerer Futterarten zu erhöhen, bemessen werden dürfen. Dieser Werth erscheint durch den Oelgehalt um so mehr noch gesteigert, wenn wir den fettartigen Stoffen in der Nahrung einen wesentlich fördernden Antheil an denjenigen chemischen Vorgängen im Organismus, welche den Ernährungsproceß bedingen, beimessen. — Es liegt ferner sehr nahe, an die Benutzung der Oelkuchen als Düngungsmaterial zu denken. Man hat sie auch zu diesem Zwecke bereits vielfach empfohlen und mit dem ausgezeichnetsten Erfolge verwandt. Lassen wir für Leistungen als Dünger den Stickstoffgehalt als Maßstab dienen, so stellen sich $2\frac{1}{2}$ Gewichtstheile derselben gleich 1 Theil besten Guanos, und es würde daher der Preis für 50 Kilo 6 Mark sein dürfen, wenn das gleiche Gewicht Guano 15 Mark kostet. Um den Antheil der unorganischen Stoffe an der düngenden Wirkung bemessen zu können, mögen auch die von Schulze gefundenen Zahlen über den Aschengehalt von Rapskuchen und Leinkuchen mitgetheilt werden. Rapskuchen lieferte 7,3 Proc. Asche, Leinkuchen 5,7 Procent. Der Gehalt der Asche an Phosphorsäure betrug bei Rapskuchen 41,4 Procent, bei Leinkuchen 42,7 Procent, an Kali bei Rapskuchen 27,1, bei Leinkuchen 29,0 Proc. Danach berechnet sich für 100 Gewichtstheile Rapskuchen der Gehalt an Phosphorsäure = 3,02, an Kali = 1,98, für 100 Gewichtstheile Leinkuchen der Gehalt an Phosphorsäure = 2,42, an Kali = 1,65. Da

nun aber in 100 Theilen Guano 9 bis 10 Gewichtstheile Phosphorsäure und 2 Theile Kali angenommen werden können, so würden nach Maßgabe der Phosphorsäure 3 Theile Rapskuchen und 3,5 bis 4 Theile Leinkuchen einem Theile Guano gleichkommen, dem Kaligehalte nach der Guano die Leinkuchen kaum übertreffen. Wir wissen über die Verbindungsform, in welcher die einzelnen bei jeder Düngungsfrage in Betracht kommenden Elemente den wirksamsten Effect hervorbringen, noch viel zu wenig, um die Elementaranalyse über den Werth verschiedener Düngungsmittel entscheiden lassen zu können, und dürfen daher nicht ohne Weiteres z. B. $3\frac{1}{2}$ Gewichtstheile Knochenmehl als Düngungsäquivalent für ein Gemisch von 1 Theil Guano und 2 Theilen durch Schwefelsäure aufgeschlossenes phosphorsaures Calcium setzen. Es ist recht gut denkbar, und wird durch einzelne Erfahrungen bestätigt, daß die Leistungen des Knochenmehls weit größer sind, als jenem Verhältnisse entspricht; wir könnten uns vorstellen: die durch die Pflanzenwurzeln aus dem Knochenmehl aufgenommenen löslichen (zum Theil vielleicht durch die Saugwurzeln selbst erst aufgelösten) stickstoffartigen organischen Verbindungen nebst dem zugleich gelösten Antheile an phosphorsaurem Calcium seien für die Pflanzenorgane, in welche diese Lösungen eindringen, direct assimilirbar und eben darum unter gewissen Umständen von weit rascherem und sichererem Erfolge, als Ammoniumsalze, welche nur in den Blättern assimilirt werden können, und daher erst den ganzen Rücklauf nach den Wurzeln durchmachen müssen, um diese zu kräftigen. Sofern dergleichen Betrachtungen überhaupt zulässig sind, finden sie auch auf die stickstoffhaltigen Bestandtheile der Oelkuchen Anwendung; denn wenn diese auch im Boden eine rasche Zersetzung erfahren, so könnten auch die zuerst gebildeten löslichen Zersetzungsprodukte in der Assimilirungsfähigkeit immer noch die Ammoniumsalze übertreffen. Nur unter solchen Voraussetzungen rechtfertigt es sich, die Oelkuchen nicht erst zu verfüttern, sondern sie direct als Dünger zu verwenden. Durch Verfütterung gewinnen wir den größten Theil desjenigen Stickstoffs und derjenigen Salze, welche nicht in die Körpersubstanz der Thiere übergehen, in den Excrementen wieder, und verwerthen dabei nicht nur jene Stoffe in dem Verhältniß höher, als 50 Kilo Stickstoff in Form von Fleisch den Werth derselben Menge Stickstoff in Form eines Düngemittels, etwa Guano, übertreffen, sondern nutzen zugleich den Fettgehalt der Oelkuchen aus, welcher im Dünger geradezu werthlos ist. Es wird daher vom finanziellen Standpunkte aus stets richtiger sein, die Oelkuchen erst zu verfüttern, und sie nur dann, wenn dies nicht möglich ist, wenn sie also z. B. verdorben wären, direct als Düngemittel zu verwenden.

Ueber den besonderen Unterschied der Rapskuchen gegen Leinkuchen, wenn sie als Futtermittel dienen sollen, sind die Ansichten sehr getheilt. Die Chemie kann bis jetzt keine genügende Auskunft darüber geben, und es wird also empirisch entschieden werden müssen, wobei freilich wie bei allen solchen Ermittelungen die Art der Anstellung der Versuche und die Beurtheilung der Versuchsresultate der chemischen Beihülfe nicht wird entbehren können.

Das aus der Presse abfließende Oel ist verunreinigt durch schleimige und eiweißartige Stoffe, welche die Ursache sind, daß es trübe erscheint, zum Ranzigwerden sehr disponirt ist, und beim Brennen in Lampen sehr bald Kohle im Dochte absetzt, welche die Capillaritätswirkung des Dochtes beeinträchtigt und daher eine länger dauernde gleichmäßige Lichtentwickelung verhindert. Je mehr Feuchtigkeit der zerkleinerte Oelsame vor dem Pressen enthält, um so größer ist die Menge jener in das Oel mit übergehenden Verunreinigungen; eine kleine Menge fremdartiger Stoffe findet sich aber in dem Oele selbst aufgelöst, ihrem Uebergange in dasselbe wird daher selbst durch vollständiges Austrocknen des Samens nicht vorgebeugt. Sofern dergleichen Stoffe in der Samenhaut enthalten sind, lassen sie sich entfernen und auf diese Weise in der That auch ein mindergefärbtes und reiner schmeckendes Oel darstellen durch vorausgehende Enthülsung des Samens. — Der Raffinirungsproceß, welchem man das Oel unterwirft, um es von den schleimigen 2c. Stoffen zu befreien, beruht darauf, daß man es mit 1 bis $1^1/_2$ Proc. seines Gewichtes concentrirter Schwefelsäure innigst mischt, nach einiger Zeit die Säure durch Auswaschen mit Wasser entfernt und das Oel zuletzt mittelst geeigneter Filtration durch Werg, Sägespäne, Baumwollenabfälle u. dgl. klärt. Die Schwefelsäure wirkt auf die verunreinigenden Beimengungen coagulirend, wasserentziehend und partiell verkohlend, so daß dieselben nachher Neigung zeigen, sich aus dem Oele niederzusenken; das Oel selbst wird durch die kleine Menge Schwefelsäure in der Kälte wenig afficirt. Soll das Oel nur als Leuchtmaterial dienen, so genügt es, wenn durch sorgfältiges und wiederholtes Waschen mit warmem Wasser die zur Raffinirung angewandte Schwefelsäure vollständig entfernt wird. Zu manchen technischen Verwendungen ist aber auch die Beseitigung der durch Einwirkung der Schwefelsäure freigemachten geringen Menge von Oelsäure erforderlich; dies wird bewerkstelligt durch Einrühren von Zinkoxyd, welches mit der Oelsäure zu einer in dem Oele unlöslichen Zinkseife verbunden sich absetzt. Zweckmäßig ist auch eine Reinigung mit Chlorzink. Die Entfernung der den eigenthümlichen unangenehmen Geschmack bedingenden Gemengtheile des Rüböles wird bewerkstelligt, indem man 3 Procent seines Gewichtes Kartoffelstärke darin vertheilt und es mit dieser mehrere Stunden bis zu einer dem Siedepunkte nahen Temperatur erhitzt; die Stärke verkohlt dabei und es entweichen unter Aufschäumen unangenehm riechende ölige Dämpfe; nachdem aus dem erkalteten Gemisch die Kohle sich abgesetzt hat, zeigt sich das Oel so gereinigt, daß es als Speiseöl dienen kann.

Die Gewinnung der thierischen Fette beruht hauptsächlich auf der Trennung derselben von der sie umschließenden Zellgewebesubstanz. Diese Trennung geschieht entweder durch einfaches Ausschmelzen, also das allgemein in der Küche angewandte Verfahren, welches keiner weitern Beschreibung bedarf, und welches die sogenannten Grieven, d. i. die zusammengeschrumpften erhärteten und mit einem gewissen Fettantheile getränkten Zellen, als Abfall liefert; oder es kommen dabei zugleich chemische Mittel mit in Anwendung, darauf berechnet, die Auflösung

des Zellgewebes zu erwirken. Von den hierzu angewandten Mitteln hat sich am besten verdünnte Schwefelsäure bewährt, welche man in geschlossenen Kesseln bei einer durch Hochdruckdampf hervorgebrachten Temperatur von ungefähr 110° auf die auszulassenden Talgmassen einwirken läßt; durch wiederholtes Umschmelzen in reinem Wasser wird die adhärirende Säure entfernt. Statt der Grieven gewinnt man hierbei als Abfall ein nur zu Düngungszwecken verwerthbares saures Wasser, die Ausbeute an Fett ist aber um einige Procent größer, und dasselbe ist weniger zum Ranzigwerden disponirt.

Die technische Benutzung der Oele und Fette ist eine ebenso allgemeine und vielseitige wie für die Bedürfnisse des gewöhnlichen Lebens wichtige und bedeutungsvolle. Bei manchen Verwendungen kommt hauptsächlich ihr physikalisches Verhalten in Betracht; so namentlich wenn sie dazu dienen, feste Gegenstände geschmeidig zu machen und zu erhalten, z. B. Wolle und Leder; ferner indem sie zum Einschmieren von Maschinentheilen, Wagenachsen rc. benutzt werden, um der Reibung entgegenzuwirken; sodann als Schutzmittel für feste Oberflächen, um diese vor Einwirkung der Luft und Feuchtigkeit zu schützen; auch ist dahin ihre Verwendung zu Firnissen und in der Malerei zu rechnen, wobei zwar eine chemische Umwandlung des ursprünglichen (trocknenden) Oeles stattfinden oder theilweise schon vorausgegangen sein muß, die beabsichtigte Wirkung aber vom physikalischen Gesichtspunkte zu erklären ist. Auf eigentlich chemischen Processen beruht die Verwerthung der Fette als Leuchtmaterialien und zur Seifenfabrikation, wovon später noch die Rede sein wird.

§. 113. Was nun die einzelnen Verbindungen des Glycerins mit den Fettsäuren betrifft, so kann man diese nach den in ihnen enthaltenen Fettsäuren in solche mit flüchtigen und solche mit festen Fettsäuren unterscheiden. Die den flüchtigen Fettsäuren zugehörigen Glyceride hat man erst näher kennen zu lernen angefangen, seitdem Berthelot die künstliche Erzeugung der Fette aus Glycerin und den betreffenden Fettsäuren gelehrt hat. Dieselbe beruht darauf, daß man beiderlei Stoffe in zugeschmolzenen Glasröhren bei erhöhter Temperatur (ungefähr 200°) auf einander einwirken läßt, oder sie geschieht durch geeignete Zersetzung eines fettsauren Aethyläthers mit Glycerin, oder indem man trocknes Salzsäuregas mit einem syrupdicken Gemische von Glycerin und Fettsäure in Berührung bringt.

Wenn in einem natürlichen Fettgemische, z. B. in der Butter, im Delphinöl, im Cocosöl, in den fettigen Aussonderungen der Haut rc. Glyceride der flüchtigen Fettsäuren enthalten sind, so macht sich die Zersetzung dieser Verbindungen durch das Hervortreten des charakteristischen Geruchs der freigewordenen Fettsäure sofort bemerklich. Der Geruch ranzig werdender Butter zeigt die Gegenwart freier Buttersäure, Capronsäure rc. an; und ebenso verräth sich auch bei andern Fettgemischen ein solcher Zersetzungsproceß, welchen man das Ranzigwerden des Fettes nennt. Die etwaige gleichzeitige Zersetzung nicht flüchtiger Fettsäuren ist nicht unmittelbar zu erkennen und minder leicht nachzuweisen, findet auch

wohl überhaupt unter den beim Ranzigwerden der Fette wirkenden Bedingungen schwieriger statt, da diese Verbindungen viel beständiger sind als die Glyceride der flüchtigen Fettsäuren. — In welcher Weise die Fette im Körper zersetzt werden, ist noch nicht definitiv festgestellt; aus den bisherigen Beobachtungen scheint nur das mit Sicherheit hervorzugehen, daß sie nicht direct zu Kohlensäure und Wasser oxydirt werden. Sehr wahrscheinlich wird ihre Zersetzung mit einer Verseifung beginnen, die im Blute unter Einfluß des Sauerstoffs stattfindet, und bei welcher das Glycerin vollständig zerstört wird. Bernard beobachtete, daß unter dem diastatischen Einflusse des Pankreassaftes die Glyceride der Fettsäuren sehr leicht zersetzt werden, besonders die Monoglyceride. Schulze beobachtete Aehnliches an der in gekeimten Samen enthaltenen Diastase, und schließt daraus, daß der wirksame Theil des Pankreassaftes mit der Malzdiastase und mit einem auch beim Keimen ölhaltiger Samen sich bildenden Stoffe, welcher das Oel für die durch dasselbe zu ernährenden jungen Pflanzen assimilirbar macht, identisch sei.

Bevor wir zur Einzelbeschreibung der Glyceride übergehen, ist noch einmal daran zu erinnern, was bereits früher (§. 108) über die Zusammensetzung dieser Verbindungen gesagt ist: daß nämlich in dem als dreisäurigen Alkohol erkannten Glycerin 1, 2 oder 3 Wasserstoffatome durch die entsprechende Anzahl einwerthiger Säureradicale vertreten werden können, und daß die so entstandenen Verbindungen als Mono-, Di- und Tri-Glyceride unterschieden werden.

Monoformin, $C_3 H_5 (OH)^2 O . CHO$, bildet sich beim Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure auf 190°. Eine farblose, nicht unzersetzt destillirbare Flüssigkeit, die bei 200° in Kohlensäure und Allylalkohol zerfällt.

Mono-Acetin, $C_5 H_{10} O_4 = C_3 H_5 (OH)^2 O . C_2 H_3 O$, entsteht beim Erwärmen von Eisessig mit Glycerin auf 100°. Neutrale, schwach ätherartig riechende, süß schmeckende, neutral reagirende Flüssigkeit, welche mit ihrem halben Volumen Wasser ein klares Gemisch giebt, bei Zusatz von mehr Wasser opalisirt. — Wird Eisessig mit Glycerin auf 200° erhitzt, so bildet sich Di-Acetin, $C_7 H_{12} O_5 = C_3 H_5 . OH . (O . C_2 H_3 O)^2$. Neutrale, essigätherartig riechende Flüssigkeit, siedet bei 280° und läßt sich unzersetzt destilliren; giebt mit wenig Wasser eine klare Lösung, welche sich bei Zusatz einer größeren Menge Wasser trübt. — Tri-Acetin, $C_9 H_{14} O_6 = C_3 H_5 . (O . C_2 H_3 O)^3$, entsteht beim Erhitzen von Diacetin mit überschüssigem Eisessig auf 250°. Neutrale, bitter und stechend schmeckende Flüssigkeit, welche bei 268° siedet und sich unzersetzt destilliren läßt; in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich; findet sich in dem Oele der Samen von Evonymus europaeus.

Mono-Butyrin, $C_7 H_{14} O_4 = C_3 H_5 (OH)^2 . O . C_4 H_7 O$, bildet sich durch Einwirkung von Buttersäure auf überschüssiges Glycerin schon bei gewöhnlicher Temperatur, sehr beschleunigt, wenn das Gemenge auf 200° erhitzt wird. Neutrale, ölig, bitter und aromatisch schmeckende Flüssigkeit; mischt sich mit $^1/_4$ ihres Gewichtes Wasser zu einer klaren Lösung, giebt mit mehr Wasser ein emulsives Gemisch. — Di-Butyrin,

$C_{11}H_{20}O_5 = C_3H_5 . OH . (O . C_4H_7O)^2$, entsteht durch Erhitzen von Buttersäure mit Glycerin auf 270°, oder durch Erhitzen wässriger Buttersäure mit Glycerin auf 200°. Neutrale, ölartige Flüssigkeit, verflüchtigt sich bei 320°; ist in Wasser etwas, in Alkohol leicht löslich; giebt mit Alkohol und Salzsäure gemischt schon bei gewöhnlicher Temperatur und nach kurzer Zeit Buttersäureäther und Glycerin. — Tri-Butyrin, $C_{15}H_{26}O_6 = C_3H_5 (O . C_4H_7O)^3$, entsteht aus Di-Butyrin und Buttersäure bei 240°, läßt sich auch darstellen durch Vermischen von Buttersäure mit Glycerin und starker Schwefelsäure. Neutrale, ölartige Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Es findet sich in der Butter neben Glyceriden der Capryl-, Capron- und Caprinsäure, welche alle wahrscheinlich an dem charakteristischen feinen Geschmack frischer und sorgfältig bereiteter Butter betheiligt sind.

Den Butyrinen analog darstellbar und in den Eigenschaften ähnlich, nur durch unangenehmen Geruch ausgezeichnet sind die Glyceride der Baldriansäure; ein solches, das Tri-Valerin (früher Phoceïn genannt) ist in den thranig riechenden Fetten vieler Seethiere, namentlich der Delphine, Robben, Fische und mancher Vögel (Möven, Seeschwalben, Enten ꝛc.) enthalten.

§. 114. Die bei gewöhnlicher Temperatur festen Fette sind Glyceride von Fettsäuren, welche den höhern Gliedern der Reihe dieser Verbindungen angehören. In den natürlichen Fettgemischen von öliger Consistenz befinden sie sich aufgelöst vermittelst des im Ueberfluß vorhandenen oleïnartigen Fettes, und scheiden sich aus dieser Lösung häufig erst bei sehr niederen Temperaturen ab. Die bekanntesten Neutralfette der festen Fettsäuren sind:

Trilaurin (Laurostearin), $C_{39}H_{74}O_6 = C_3H_5 (O . C_{12}H_{23}O)^3$. Scheidet sich aus dem heißen alkoholischen Extracte der Beeren von Laurus nobilis, der Cocosbutter und der Pichurimbohnen beim Erkalten in glänzenden Nadeln ab, welche mit kaltem Alkohol gewaschen und mehrmals aus heißem Alkohol umkrystallisirt bei 45° schmelzen. Läßt sich leicht verseifen und ist in Aether leicht löslich.

Tripalmitin, $C_{51}H_{98}O_6 = C_3H_5 (O . C_{16}H_{31}O)^3$. Ist fast in allen Fetten und vielen der gewöhnlichen Fettgemische als einer der Hauptbestandtheile nachgewiesen. Aus Palmöl läßt es sich abscheiden, indem man dasselbe wiederholt abpreßt, den Rückstand, nachdem durch Behandlung mit heißem Alkohol die Palmitinsäure und Oelsäure daraus entfernt sind, in heißem Aether löst und aus der Lösung umkrystallisirt. Fein krystallinische Masse; erstarrt nach dem Schmelzen wachsartig und läßt sich dann leicht pulverisiren; ist in Alkohol wenig löslich, in heißem Aether sehr leicht löslich; zeigt je nach der Temperatur, bis zu welcher es vor dem Erstarren erhitzt war, verschiedene Schmelzpunkte, von denen der niedrigste 46°, der höchste 65,5° ist. Künstlich wird es erhalten durch mehrstündiges Erhitzen von Glycerin mit Palmitinsäure auf 270°.

Monostearin, $C_{21}H_{42}O_4 = C_3H_5 (OH)^2 O . C_{18}H_{35}O$, bildet sich beim Erhitzen gleicher Gewichtstheile Stearinsäure und Glycerin auf 200°. Feine concentrisch vereinigte Nadeln; in kaltem Aether wenig

löslich; schmilzt bei 61°; läßt sich im luftleeren Raume unzersetzt destilliren.

Distearin, $C_{39}H_{76}O_5 = C_3H_5 . OH . (O . C_{18}H_{35}O)^2$, erhält man durch länger andauerndes Erhitzen gleicher Gewichtstheile Stearinsäure und Glycerin auf 100°, oder durch Erhitzen von Monostearin mit Stearinsäure auf 270°. Aus mikroskopischen Blättchen bestehende Masse, welche bei 58° schmilzt und bei 55° erstarrt.

Tristearin, $C_{57}H_{110}O_6 = C_3H_5(O . C_{18}H_{35}O)^3$. Bestandtheil der meisten natürlichen Fettgemische, namentlich reichlich in den Talgarten enthalten. Seine Trennung von den begleitenden Fetten beruht auf seiner Schwerlöslichkeit in Aether: geschmolzener Talg wird mehrmals mit kaltem Aether geschüttelt, die Aetherlösung abgegossen, der Rückstand wiederholt aus heißer Aetherlösung durch Erkalten krystallisirt. Ist in dem äußern Verhalten dem Tripalmitin sehr ähnlich, unterscheidet sich von demselben hauptsächlich durch höheren Schmelzpunkt; derselbe kann durch langsames Erstarren bis zu 69,7° gesteigert und wiederum bis zu 52° erniedrigt werden, indem man das Tristearin erstarren läßt, nachdem es mehr als 4° über seinen höchsten Schmelzpunkt hinaus erhitzt war. — Künstlich erhält man es durch mehrstündiges Erhitzen von Monostearin mit dem 20fachen Gewichte Stearinsäure auf 270°.

Das Triglycerin der Oelsäure ist das Trioleïn, Oleïn, Elaïn, $C_{57}H_{104}O_6 = C_3H_5(O . C_{18}H_{33}O)^3$. Die Darstellung dieses flüssigen Theils der meisten Fette beruht darauf, daß das Oleïn bei mäßigem Erwärmen eines nicht trocknenden Oeles mit concentrirter Natronlauge sich nicht so leicht verseift als das begleitende Palmitin und Stearin; es läßt sich daher aus einem solchen erwärmten Gemische von der gebildeten Seife abpressen. Farb-, geruch- und geschmacklose ölige Flüssigkeit von ungefähr 0,905 spec. Gew.; unlöslich in Wasser, schwerlöslich in wässerigem Weingeist, leicht löslich in absolutem Alkohol und in Aether; dient selbst als ausgezeichnetes Lösungsmittel für feste Fette; erstarrt erst bei den größten Kältegraden. An der Luft absorbirt es, besonders in der Wärme, reichlich Sauerstoff und wird dabei dickflüssig, schmierig und ranzig, ohne zu einem festen Firniß einzutrocknen. Durch Erhitzen zersetzt es sich in Acroleïn und die bei der Oelsäure angegebenen Produkte der trocknen Destillation. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich auf, indem sich Oleïnschwefelsäure und Glycerinschwefelsäure bilden. — Elaïdin, das dem Oleïn isomere Triglycerid der Elaïdinsäure, bildet sich aus Oleïn durch Einwirkung von salpetriger Säure. Es ist ein dem Stearin ähnliches festes Fett, welches bei + 32° schmilzt, in Aether leicht, in Alkohol schwer löslich ist. — Das Mono- und Di-Glycerid der Oelsäure sind künstlich aus Oelsäure und Glycerin darstellbare Verbindungen, deren Schmelzpunkt bei + 15° liegt.

Olin hat man den flüssigen Theil der an der Luft zu Firniß eintrocknenden Oele genannt. Ueber seine Zusammensetzung und sonstige chemische Natur, ebenso wie über die ihm zugehörige Olinsäure ist man bis jetzt nur sehr wenig unterrichtet. Von dem Oleïn resp. der Oleïnsäure unterscheiden sich beiderlei Verbindungen u. a. dadurch, daß

sie mit salpetriger Säure nicht erstarren, also kein Elaïdin resp. Elaïdinsäure geben. Durch Einwirkung von Salpetersäure entstehen aus der Olinsäure nur Korksäure und Palmitinsäure. Das specifische Gewicht der trocknenden Oele ist im Allgemeinen größer als dasjenige der oleïnhaltigen; auch unterscheiden sie sich von diesen dadurch, daß sie weniger leicht ranzig werden, sich schwieriger verseifen, und durch starke Säuren leicht angegriffen werden.

Beim Erhitzen gleicher Theile Glycerin mit Bernsteinsäure auf 220° bildet sich das Succinin, $C_3 H_5 . OH . O_2 . C_4 H_4 O_2$, eine braune, harte, in Wasser, Weingeist und Aether unlösliche Masse.

§. 115. Die Wachsarten, repräsentirt durch das Bienenwachs und durch verschiedene Erzeugnisse des Pflanzenkörpers, sind schon in ihrem äußern Verhalten von den gewöhnlichen Fetten verschieden, namentlich durch den charakteristischen Glanz, die spröde Beschaffenheit in der Kälte, durch höhere Schmelztemperatur, geringere Löslichkeit in Alkohol ꝛc. Auch ihrer Zusammensetzung nach gehören sie nicht zu den Glyceriden, mögen aber dennoch hier als natürliche Fette ihre Stelle finden. — Das Bienenwachs besteht aus einem Gemische von Cerotinsäure und Myricin. Die Cerotinsäure ist der in heißem Alkohol leichter lösliche Theil des Bienenwachses; ihre wichtigsten Eigenschaften sind bereits in §. 86 angeführt. — Das Myricin, der in Alkohol schwer lösliche Theil des Bienenwachses, welcher durch Krystallisation aus Aether sich reinigen läßt und aus dieser Lösung sich in feinen federartigen Krystallen abscheidet, ist seiner Zusammensetzung nach Palmitinsäure-Myricyläther. Es ist in Alkohol schwer löslich, schmilzt bei 72°; wird von concentrirter Kalilauge oder durch alkoholische Kalilösung verseift, so daß sich palmitinsaures Kalium und Myricylalkohol bildet. Letzterer ist eine bei 85° schmelzende krystallinische Masse; verwandelt sich beim Erhitzen mit Natronkalk unter Entwickelung von Wasserstoff in die bei 88° schmelzende Melissinsäure, das höchste bis jetzt bekannte Glied der Fettsäurereihe. Das Bienenwachs schmilzt bei ungefähr 60—63°; ist in fetten und ätherischen Oelen löslich; giebt mit Salpetersäure behandelt ähnliche Produkte wie die andern Fette; zersetzt sich bei der Destillation in Kohlensäure, verschiedene Kohlenwasserstoffe der Fettsäurereihe, flüchtige und nichtflüchtige Fettsäuren, unter den letzteren Palmitinsäure. Die gelbe Farbe des ungebleichten Wachses rührt von einem eingemengten aromatisch riechenden, bitterlich schmeckenden, in heißem Weingeist löslichen Farbstoffe her; das Bleichen geschieht durch Schmelzen des Wachses zu dünnen Bändern, welche dem Sonnenlichte ausgesetzt werden. — Daß in dem Organismus der Bienen aus nur zuckerhaltiger Nahrung Wachs erzeugt werden kann, ist außer allen Zweifel gesetzt; damit ist aber noch keineswegs bewiesen, daß nicht unter ihren normalen Nahrungsbestandtheilen, z. B. dem Pollen, wachsartige Substanzen enthalten seien, welche für gewöhnlich das Material zur Bildung des Wachses abgeben.

Das chinesische Wachs, von welchem es noch zweifelhaft ist, ob es von dem Organismus des Insects (Coccus ceriferus) direct secernirt wird, oder ob es eine durch den Stich dieser Schildlaus erzeugte

krankhafte Absonderung der von jenen Thieren bewohnten Bäume (Fraxinus chinensis) ist, besteht seiner Hauptmasse nach aus Cerotinsäure-Cerylläther; ist im Ansehen dem Wallrath ähnlich; schmilzt bei 81°; löst sich in Alkohol und Aether selbst in der Wärme nur schwer. — Von den vegetabilischen Wachsarten sind einige, z. B. das bei 47,5° schmelzende Myricawachs, von den Früchten mehrerer Myrica-Arten (in Louisiana, Pensylvanien, am Cap) durch Auskochen mit Wasser gewonnen, den eigentlichen Fetten beizuzählen, andere dagegen in den Eigenschaften und der Zusammensetzung dem Bienenwachs nahe stehend. Zu den letzteren gehört z. B. der mit einem Harze gemengte im Palmwachse (nicht zu verwechseln mit dem Palmöl) vorkommende Stoff, durch Abschaben der Rinde von Ceroxylon andicola, und Auspressen unter heißem Wasser gewonnen; gelblich weiß; wenig in heißem Alkohol löslich; schmilzt bei 72°. Desgleichen das Carnaubawachs, aus den Blättern einer brasilianischen Palme ausschwitzend, scheidet sich aus der Lösung in Alkohol und Aether krystallinisch ab, schmilzt bei 83,5°; ist in der Kälte spröde. — Das die Blätter und Stengel des Zuckerrohrs, besonders der violetten Varietät, bedeckende Zuckerrohrwachs krystallisirt aus heißem Alkohol in feinen Blättchen, ist in kaltem Alkohol unlöslich; schmilzt bei 82°; giebt mit Natronkalk erhitzt die in Alkohol und Aether schwer, in Steinöl und Benzin leicht lösliche, bei 95,5° schmelzende Cerosinsäure, $C_{34} H_{68} O_2$. — Dem Zuckerrohrwachs ähnlich ist der die Cuticulargebilde überhaupt begleitende und sie imprägnirende wachsartige Stoff. Vielleicht ist dahin auch das Chlorophyllwachs zu zählen. — Das Wachs aus den Knospen von Populus nigra schmilzt erst bei einer den Siedepunkt des Wassers übersteigenden Temperatur.

Wachsartige Verbindungen befinden sich unter den Gemengtheilen der Verwesungsprodukte organischer Körper, also in den Humusgemischen, in den Braunkohlen und selbst in manchen Steinkohlen, jedoch in innigem Gemenge mit harzigen Substanzen, von welchen sie sich durch die gewöhnlichen Lösungsmittel nicht scheiden lassen, so daß genauere Untersuchungen über dieselben schwer ausführbar sind. Aus sächsischen Steinkohlen werden durch heißen Alkohol drei Verbindungen ausgezogen, die sich beim Erkalten gallertartig abscheiden, Geoceraïn, Geoceraïnsäure und Geomyricin. Die Geoceraïnsäure, $C_{28} H_{56} O_2$, schmilzt bei 82°; bei derselben Temperatur schmilzt auch das feine weiße Krystallnadeln bildende Geomyricin, $C_{34} H_{68} O_2$.

Wallrath ist der feste Bestandtheil eines Fettgemisches, welches in besonderen Höhlungen des Kopfes der Wallfische und Delphine vorkommt. Er befindet sich in einem oleïnreichen Fette gelöst, und scheidet sich daraus beim Erkalten krystallinisch ab. Der Name Sperma ceti rührt von der ehemaligen irrthümlichen Ansicht her, daß er das Sperma der Wallfische sei. Dem durch Auspressen und Umschmelzen in heißem Wasser gereinigten Wallrath läßt sich durch Kochen mit schwacher Kalilauge, Waschen mit heißem Wasser und Umkrystallisiren aus alkoholischer Lösung das adhärirende Fett entziehen. Glänzend weiße, geruch- und

geschmacklose Masse von großblättrig-krystallinischem Bruch; in Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen löslich; schmilzt bei 53,5°, und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Der Hauptbestandtheil des Wallrathes ist Palmitinsäure-Cetyläther. Verseift man den Wallrath mit weingeistiger Kalilauge, so erhält man beim Vermischen der noch heißen Lösung mit Chlorbaryum einen aus Cetylalkohol und palmitinsaurem Baryum bestehenden Niederschlag; durch Behandlung desselben mit heißem Weingeist wird der Cetylalkohol ausgezogen, und nach dem Verdampfen des Weingeistes durch Auflösen in Aether und Umkrystallisiren aus dieser Lösung gereinigt. Der Cetylalkohol, $C_{16} H_{34} O$, ist krystallinisch, farb-, geruch- und geschmacklos; schmilzt bei 50°; läßt sich unzersetzt destilliren; löst sich in Alkohol und Aether nach allen Verhältnissen; zersetzt sich mit Natronkalk erhitzt in Palmitinsäure und Wasserstoffgas. Außer dem Palmitinsäure-Cetyläther finden sich in geringerer Menge noch verschiedene andere homologe Aether der Stearinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure ꝛc.

§. 116. Unter Seifen versteht man im Allgemeinen die Verbindungen nicht flüchtiger Fettsäuren oder Fettsäuregemische (im weiteren Sinne des Wortes auch harziger Säuren) mit Metallen (sie sind also Salze), und bezeichnet die einzelnen Seifen sowohl nach den darin enthaltenen Basen, als auch nach den dazu verwandten Fetten z. B. Kali-, Natron-, Soda-Seife, Palmöl-, Cocosseife ꝛc. oder auch nach andern Rücksichten, z. B. nach dem Orte, von wo die Fabrikation einer besondern Art von Seifen ausgegangen ist — Marseiller Seife, venetianische Seife; ferner nach der Verschiedenheit in der allgemeinen Beschaffenheit — Kernseifen oder feste Seifen gegenüber den Schmierseifen; oder nach dem besonderen Verwendungszwecke z. B. Toiletteseifen; auch wohl nach gewissen Zuthaten und dem äußern Ansehen, — Mandelseife, marmorirte Seife u. dgl.; endlich nach dem bei der Fabrikation angewandten Verfahren — gefüllte Seifen, Schnellseifen. Nach der allgemeinen Bedeutung des Wortes sind auch die Calcium-, Blei-, Kupfer- ꝛc. Salze der Fettsäuren mit hierher zu rechnen, im gewöhnlichen Leben versteht man aber nur die allgemein gebrauchten Kali- oder Natron-Seifen darunter; die Seifen mit erdiger Basis finden überhaupt keine directe Anwendung. Der Gebrauch der Pflaster d. i. der Bleiseifen ist ein ausschließlich medicinischer. — Die Fabrikation der Seifen beruht im Wesentlichen auf der dem Verseifungsprocesse entsprechenden Zersetzung von Fetten durch Lösungen kaustischer Alkalien. Die Wahl der Materialien, das Verhältniß derselben, die Concentration der Laugen, die Art des Kochens und die weitere Behandlung richtet sich nach der Art der Seife, welche man haben will. Die festen Seifen sind natronhaltig und zugleich hat der Gehalt an höheren Gliedern der Fettsäurereihe, der Grad der Abtrocknung, sowie die Entfernung des Glycerins und des etwaigen überschüssigen Alkalis Antheil an der größeren Consistenz; während die Schmierseifen Kaliumsalze olinsäure- und oleïnsäurereicher Fettsäuregemische mit freiem Alkali und dem bei der Verseifung gebildeten Glycerin sind. Mit Uebergehung der näheren Details der Seifenfabrikation

beschränken wir uns auf eine kurze Beschreibung des Verfahrens, wonach man sich den Bedarf an fester Seife für den Haushalt aus den anderweitig nicht vortheilhafter zu verwendenden Fettabfällen selbst bereiten kann. Das Fett muß von Schwarten, Fleischresten und sonstigen Beimengungen, mit denen es verunreinigt ist, befreit sein; am einfachsten geschieht dies, indem man den ganzen Vorrath an unreiner Fettmasse in einem Kessel mit Wasser kocht und das reine Fett abschöpft. Die Aetznatronlauge verschafft man sich entweder aus einer Handlung oder durch Auflösen des sogenannten Seifensteins (Aetznatron im rohen Zustande) in Wasser und Verdünnen der Lösung bis zu einem specifischen Gewichte von 1,18 bis 1,2, entsprechend einem Gehalte von ungefähr 12 Proc. Aetznatron. Lauge von dieser Verdünnung genügt reichlich, um ein ihr gleiches Gewichtsquantum Fett zu verseifen. Man bringt zuerst die Lauge in einem geräumigen Kessel zum Kochen, fügt während das Kochen andauert das Fett in getheilten Portionen allmälig zu und setzt sodann das Kochen so lange fort, bis die Masse zu einem durchsichtigen Seifenleime von zäher Consistenz geworden ist. Hierauf gießt man ein der angewandten Fettmenge annähernd gleiches Quantum concentrirter Kochsalzlösung zu, kocht das Gemisch noch einmal auf und läßt nun den Inhalt des Kessels erkalten. Am folgenden Tage nimmt man die Seife als zusammenhängende feste Masse von der glycerinhaltigen Kochsalzlösung ab, braust sie zur Entfernung der adhärirenden Flüssigkeit mit etwas reinem Wasser ab, schneidet sie in Stücke, und läßt diese an einem trockenen Orte liegen, bis sie die gehörige Consistenz erlangt haben. Der Zusatz der Kochsalzlösung hatte die Bedeutung, die eigentliche Seife vermöge der Unlöslichkeit derselben in wässeriger Kochsalzlösung vom Glycerin und einem Theil des Wassers nebst dem in geringem Ueberschusse vorhanden gewesenen Aetznatron zu trennen. Füllt man den noch heißen Seifenleim, anstatt ihn mit Kochsalzlösung zu vermischen, in Formen, worin man ihn erkalten läßt, so erhält man eine mit jenen Stoffen gemengte Seife, welche beträchtliche Mengen einer schwachen Lauge oder selbst Salzwasser einschließen kann, ohne naß zu erscheinen, entsprechend aber dem größeren Wassergehalte minder werthvoll ist. — Anstatt Aetznatronlauge zum Seifenkochen zu verwenden, kann man sich, wie dies früher, ehe die Soda den gegenwärtigen wohlfeilen Preis hatte, allgemein geschah, einer kalihaltigen Lauge bedienen, welche man aus dem wässerigen Auszuge von Asche mittelst Aetzkalk bereitet. Beim Aussalzen des mittelst solcher Lauge gewonnenen Seifenleims zersetzt sich die Kaliseife mit dem Kochsalze, so daß Chlorkalium in der Unterlauge bleibt und eine Seife abgeschieden wird, welche aus einem Gemenge von fettsaurem Kalium mit mehr oder weniger prävalirendem fettsaurem Natrium besteht. Unter gar manchen Verhältnissen mag es ökonomisch gerechtfertigt sein, Holz- und sonstige Pflanzen-Aschen zu diesem Zwecke zu verwenden; auf dem Lande wird man immer besser daran thun, diese Aschen als Dünger, entweder unmittelbar oder zur Compostbereitung zu verwenden. Noch vielmehr aber ist jeder Hausfrau zu rathen: das Seifenkochen lieber ganz zu unterlassen und dafür die

Fettabfälle der Wirthschaft beim Seifensieder gegen fertige Seife einzutauschen. — Als Ausbeute kann man von 1 Gewichtstheil Fett $1\frac{1}{2}$ bis $1\frac{3}{4}$ harte Seife oder $2\frac{1}{2}$ Gewichtstheile Schmierseife rechnen. Der Unterschied in der Ausbeute liegt hauptsächlich in dem ungleichen Wassergehalte der Seifen begründet; letzterer beträgt bei guten Kernseifen gegen 25 Procent, bei Füllseife gewöhnlich 40 bis 50 Procent, und kann sich selbst noch darüber steigern, ohne daß die Seife dadurch eine weiche und nasse Beschaffenheit bekommt. — Zur Werthbestimmung einer Seife genügt für gewöhnlich die Ermittelung ihrer trockenen Substanz; genauer geschieht sie durch Feststellung der darin enthaltenen Fettsäuremenge, indem ein abgewogenes Quantum der zu prüfenden Seife in warmem Wasser gelöst, durch Zusatz einer wässerigen Säure zersetzt, und das ausgeschiedene Fettsäuregemisch nach dem Auswaschen mit reinem Wasser getrocknet und gewogen wird. Ein für viele Fälle nothwendiger Gegenstand der besonderen Prüfung ist auch die Menge und die Beschaffenheit der unorganischen Bestandtheile; man wird dabei berücksichtigen müssen, daß der Einfluß freien Alkalis für gewisse Zwecke nachtheilig sei, während er für gewöhnlich unschädlich ist, ja sogar für vortheilhaft gelten darf, indeß die Einmischung kohlensauren Alkalis mindestens etwas Ueberflüssiges ist, was man in Form von Soda jedenfalls wohlfeiler hat.

Da eine Seifenlösung mit erdigen Salzen einen aus fettsauren Erden bestehenden Niederschlag giebt, welcher den beabsichtigten waschenden Wirkungen der Seife nicht nur nicht entspricht, sondern denselben geradezu entgegen ist, indem er den zu reinigenden Zeugen leicht adhärirt, so ist beim Gebrauche der Seife auf die Verwendung weichen Wassers zu halten. Sollte nur hartes Wasser zur Verfügung stehen, so muß man aus demselben zuvor durch Sodalösung die erdigen Substanzen herausfällen. — Die Wirkung der Seifen beim Waschen läßt sich als combinirt aus einer chemischen und einer mechanischen herleiten. Mit überschüssigem Wasser in Berührung zersetzt sie sich in freies Alkali und ein unlösliches saures fettsaures Salz. Jenes wirkt erweichend und auflösend auf diejenigen Bestandtheile in den Verunreinigungen der Zeuge oder der menschlichen Haut, welche an und für sich unlöslich sind und als Befestigungsmittel für erdige oder staubige Substanzen dienen; sie werden durch das Alkali entweder geradezu aufgelöst, oder wenigstens in einen erweichten und aufgelockerten Zustand versetzt, welcher durch das saure fettsaure Salz zu einer eigentlichen Emulsion wird, und ein Hinwegspülen durch Wasser gestattet. Den auf dem freiwerdenden Alkali beruhenden Theil der Wirkung der Seife kann man erreichen durch die viel wohlfeilere unmittelbare Anwendung kohlensaurer Alkalien, indem man das zu waschende Zeug, bevor es mit Seife behandelt wird, mit schwacher Aschenlauge oder mit einer die Pflanzenfaser noch weniger angreifenden Sodalösung kocht. Es wird dadurch eine bedeutende Ersparniß an Seife und somit ein nicht geringer pecuniärer Gewinn erreicht. Seit einiger Zeit hat man Wasserglas (kieselsaures Natrium) als Hülfsmaterial neben der Seife zum Waschen empfohlen. Es soll

damit bis zu $^2/_3$ des ohne dieses Mittel erforderlichen Quantums Seife erspart werden. Die Wäsche wird in einem Gemische von 1 Theil flüssigem Wasserglas und 100 Theilen Wasser eingeweicht und bleibt damit 24 Stunden liegen; darauf wird sie mit dieser Lauge in heißem Wasser gewaschen und sodann nur einmal mit Seife nachgewaschen, während sonst ein dreimaliges Waschen mit Seife erforderlich war. Die so behandelte Wäsche wird sehr weiß und liegt sich nicht gelb. Blut- und Eiterflecke müssen jedoch zuvor mit Soda behandelt gewesen sein.

Säuren der fünften Gruppe.

§. 117. Die Säuren dieser Gruppe sind alle dreiatomig, verhalten sich aber in Hinsicht ihrer Basicität verschieden. Einbasisch ist

die Glycerinsäure, $C_3 H_6 O_4$. Sie bildet sich aus dem Glycerin durch Oxydation mittelst Salpetersäure, auch durch freiwillige Zersetzung des Nitroglycerins. Sie bildet einen dicken unkrystallisirbaren Syrup und ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich; giebt beim Kochen mit Kalihydrat Oxalsäure und Milchsäure; beim Erhitzen verwandelt sie sich in eine hygroskopische gummiähnliche Masse. — Das Serin (Glyceraminsäure, Amidomilchsäure), $C_3 H_7 NO_3$, ist als Glycerinsäure anzusehen, in der ein Hydroxylmolekül durch NH_2 ersetzt ist. Entsteht, wenn Seidenleim (s. später) mit Schwefelsäure gekocht wird; harte, spröde Krystalle, die in heißem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich, in Alkohol und Aether unlöslich sind. Verwandelt sich beim Behandeln mit salpetriger Säure in Glycerinsäure. — Bis jetzt noch nicht künstlich dargestellt ist das in Harnsteinen und Harnsedimenten selten vorkommende Cystin, $C_3 H_7 NO_2 S$; es scheint Serin zu sein, in dem ein zweites Hydroxylmolekül durch SH ersetzt ist. Es wird rein erhalten, indem man die Blasensteine in Kalilauge löst und die Lösung mit Essigsäure zersetzt. Krystallisirt im reinen Zustande in farb-, geruch- und geschmacklosen Blättern, ist unlöslich in Alkohol, löst sich leicht in Säuren und Alkalien. — Bei der trocknen Destillation der Glycerinsäure entsteht die Brenztraubensäure, $C_3 H_4 O_3$. Auch aus der Weinsäure erhält man sie durch trockne Destillation, wenn man das ungefähr bei 220° übergehende Destillat derselben im Wasserbade rectificirt: Brenzweinsäure bleibt zurück, während Brenztraubensäure und Essigsäure überdestilliren. Dieses Gemenge wird mit kohlensaurem Blei digerirt, worauf sich nach einiger Zeit brenztraubensaures Blei abscheidet. Durch Zersetzung desselben mit Schwefelwasserstoff erhält man die Auflösung der freien Brenztraubensäure. Sie giebt beim Verdampfen einen unkrystallinischen Syrup, ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, schmeckt scharf sauer mit bitterem Nachgeschmack; siedet bei 165—170°, zersetzt sich dabei aber theilweise in Kohlensäure und Brenzweinsäure. Nascirender Wasserstoff führt sie in Milchsäure über.

§. 118. Die Aepfelsäure, $C_4 H_6 O_5$, wurde von Scheele in

den unreifen Aepfeln entdeckt, später von Donavan in den Vogelbeeren. Die Aepfelsäure ist gewöhnlich ein Begleiter der Weinsäure und Citronensäure, und darf daher ebenso wie diese in allen sauren Frucht- und den meisten sonstigen Pflanzensäften vorausgesetzt werden. So ist sie z. B. nachgewiesen in den Kartoffeln, im Hauslauch (Sempervivum tectorum), in den Deckblättern der Haselnüsse ꝛc. In Verbindung mit Calcium und andern Metallen scheint sie den meisten Pflanzen anzugehören. Nach ihrer Beziehung zum Asparagin und wiederum dessen Zusammenhang mit dem Legumin zu urtheilen, spielt sie für den Chemismus in der lebenden Pflanze eine höchst wichtige Rolle. Es wird diese Annahme noch mehr bekräftigt durch die Mannigfaltigkeit von Zersetzungsprodukten, welche sie liefert, und unter welchen sich andere gleichfalls in den Pflanzen vorkommende Säuren befinden.

Darstellung. Das ergiebigste Material zu ihrer Bereitung sind die unreifen Früchte vom Sorbus aucuparia, welche auch gewöhnlich zur Darstellung der Aepfelsäure benutzt werden. Dieselbe geschieht auf folgende Weise: der Saft der genannten Früchte wird, nachdem er beinahe vollständig durch Kalkmilch neutralisirt ist, so lange gekocht, als sich noch neutrales äpfelsaures Calcium als sandiges Pulver niederschlägt. Die Ausscheidung dieser Verbindung vollendet sich beim Erkalten der Flüssigkeit. Man erhält auf diese Weise das Calciumsalz nur wenig gefärbt und anderweitig verunreinigt, während, wenn Kalkmilch im Ueberschuß oder auch nur bis zur vollständigen Neutralisation angewandt wird, der Niederschlag viel Farbstoff und andere fremde Beimengungen einschließt, von welchen er schwer zu reinigen ist. Das äpfelsaure Calcium wird mit kaltem Wasser ausgewaschen und dann in ein erwärmtes Gemisch von 1 Theil Salpetersäure und 10 Theilen Wasser eingetragen, bis die Auflösung gesättigt ist. Beim Erkalten derselben scheiden sich Krystalle von saurem äpfelsaurem Calcium ab, welche durch Umkrystallisiren aus einer heißen wässerigen Auflösung gereinigt werden. Durch Vermischen ihrer Auflösung mit essigsaurem Blei erhält man (im kalten Wasser) unlösliches äpfelsaures Blei, welches mit kaltem Wasser ausgewaschen, in Wasser angerührt und durch Schwefelwasserstoffgas zerlegt wird. Durch Erwärmung des Gemisches wird die Zerlegung befördert. Nachdem sie vollendet ist, filtrirt man die Auflösung der frei gemachten Aepfelsäure von dem Schwefelblei ab und dampft sie im Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz ein. Der Syrup erstarrt nach einiger Zeit zu einer festen Krystallmasse. — Ihre Bildung aus Asparagin wurde schon in §. 104 erwähnt.

Eigenschaften und Salze der Aepfelsäure. Die Aepfelsäure geht schwierig aus dem syrupförmigen in den krystallinischen Zustand über; geringe Beimengungen anderer Körper verhindern die Krystallisation. Die Krystalle sind farblos, schmelzen bei 100°, lösen sich leicht in Wasser und Weingeist und sind an der Luft zerfließlich. Der Geschmack ist intensiv sauer, zugleich herbe. Durch Salpetersäure wird sie leicht in Oxalsäure umgewandelt. Mit Schwefelsäure erwärmt zerfällt sie in Kohlenoxyd und Essigsäure. Mit Kalihydrat geschmolzen giebt sie

oxalsaures und essigsaures Kalium. Sie reducirt Goldsalze. Durch Jodwasserstoffsäure wird sie in Bernsteinsäure verwandelt.

Obschon die Aepfelsäure im Allgemeinen eine starke zweibasische Säure ist, so wird sie doch durch kohlensaures Calcium, Baryum und Magnesium nicht vollständig neutralisirt. Sie bildet neutrale und saure Salze, von welchen die letzteren durch die Neigung zu krystallisiren und große Krystalle zu bilden ausgezeichnet sind. Charakteristisch ist ihr Verhalten gegen essigsaures Blei: der Niederschlag, welchen dieses Bleisalz in einer Auflösung von Aepfelsäure hervorbringt, ist zuerst weiß, von käsigem Aussehen, wird aber nach einiger Zeit krystallinisch. Mit kochendem Wasser behandelt, bäckt er zu einer harzähnlichen Masse zusammen, welche sich schwer löst, während das äpfelsaure Blei, allmälig mit Wasser erwärmt, sich auflöst und aus der Auflösung beim Erkalten wieder in Krystallen ausscheidet. Auch erkennt man die Aepfelsäure daran, daß sie weder durch Chlorcalcium noch durch Kalkwasser gefällt wird; das schwerlösliche Calciumsalz schlägt sich erst beim Kochen des Gemisches nieder. Die neutralen Alkalisalze der Aepfelsäure sind zerfließlich und krystallisiren nicht; die sauren krystallisiren leicht. Von Calciumsalzen sind außer dem sauren mehrere neutrale bekannt, die sich durch verschiedenen Gehalt an Krystallwasser unterscheiden.

Zersetzungsprodukte der Aepfelsäure. Theils durch Erhitzen, theils durch einen Fermentationsproceß erleidet die Aepfelsäure eigenthümliche Umwandlungen; durch Erhitzen wird sie in die schon erwähnten beiden Säuren Fumarsäure und Maleïnsäure verwandelt; durch Fermentation verwandelt sich sowohl die Aepfelsäure als das Asparagin und die Asparaginsäure in Bernsteinsäure. — Eine der wichtigsten und interessantesten Zersetzungen erleidet die Aepfelsäure unter dem Einfluß eines eigenthümlichen Gährungsprocesses, den man wegen des dabei sich bildenden Produktes Bernsteinsäure-Gährung nennen kann. Nachdem schon früher Piria die Beobachtung gemacht hatte, daß unreines Asparagin in wässeriger Auflösung sich unter Trübung der Flüssigkeit und reichlicher Entwickelung von Vibrionen in bernsteinsaures Ammonium umwandelt, machte Dessaignes die Entdeckung, daß mit Wasser befeuchtetes äpfelsaures Calcium, in einem offnen Gefäße an der Luft mehrere Monate lang sich selbst überlassen, allmälig eine schleimige Substanz, Krystalle von kohlensaurem Calcium und feine Prismen von dem Calciumsalze der Bernsteinsäure bildet. Liebig bestätigte diese Entdeckung und erweiterte sie dahin, daß jene Zersetzung der Aepfelsäure am besten durch eine geringe Quantität einer fäulnißfähigen thierischen Substanz, z. B. Käse, Fibrin, oder durch Hefe eingeleitet wird. Schreitet die Fäulniß der die Gährung einleitenden Substanz zu rasch vor, oder wird die Zersetzung durch zu große Wärme beschleunigt, so wird die Ausbeute an Bernsteinsäure geringer, indem sich statt der Essigsäure und Kohlensäure, welche neben der Bernsteinsäure entstehen, noch Buttersäure und Wasserstoffgas bilden. — Auch im thierischen Organismus erleidet die Aepfelsäure eine ähnliche Umwandlung, denn im Harn erscheint sie als Bernsteinsäure wieder.

Eine dreibasische hierher gehörende Säure ist die Aconitsäure, $C_6 H_6 O_6$, die sich in verschiedenen Arten der Gattung Equisetum (daher auch der Name Equisetsäure), ferner in Aconitum Napellus und in Delphinium consolida als Calciumsalz, auch frei findet. Aus dem geklärten Safte dieser Pflanzen wird sie dargestellt, indem man denselben durch kohlensaures Natrium neutralisirt, durch essigsaures Baryum die Schwefelsäure und Phosphorsäure fällt, das Filtrat mit Bleizuckerlösung vermischt und das so gefällte aconitsaure Blei durch Schwefelwasserstoff zerlegt; die von dem Schwefelblei abfiltrirte Auflösung der noch unreinen Aconitsäure wird abgedampft und aus dem Rückstande durch Aether die Säure aufgelöst; nach dem Verdunsten des Aethers wird sie wieder mit Wasser behandelt, aus dieser wässerigen Lösung scheidet sie sich im Vacuum krystallinisch ab. — Aehnlich dem äpfelsauren Calcium verwandelt sich auch das aconitsaure Calcium durch einen mittelst Käse eingeleiteten Gährungsproceß in das bernsteinsaure Salz. — Ob die Aconitsäure im Schachtelhalm (Duwock) einen Antheil hat an der nachtheiligen Wirkung dieser Pflanzen auf das Wohlbefinden und die Milchergiebigkeit der Kühe, die solches Heu fressen, oder ob jene Wirkungen von einem andern Bestandtheile der Pflanzen herrühren, bedarf noch näherer Prüfung. — Künstlich erhält man die Aconitsäure durch rasches Erhitzen der Citronensäure, bis sich ölige Streifen im Halse der Retorte zeigen, und Ausziehen des Rückstandes mit Aether.

Sechste Gruppe.

§. 119. Von den viersäurigen Alkoholen der Formel $C_n H_{2n+2} O_4$ ist nur einer bekannt; es ist der Erythrit, $C_4 H_{10} O_4 = C_4 H_6 (OH)^4$, auch unter dem Namen Phycit bekannt. Er findet sich in Protococcus vulgaris, der allverbreiteten einzelligen mikroskopischen Alge, und entsteht auch bei der Zersetzung des in verschiedenen Flechten enthaltenen Erythrins mit Alkalien oder alkalischen Erden. Zu seiner Darstellung werden die Flechten mit Kalkmilch ausgezogen, der Auszug bis auf $^1/_4$ eingedampft, der Kalk mit Kohlensäure ausgefällt, das Filtrat zur Syrupsconsistenz verdunstet, mit Weingeist vermischt und zur Krystallisation hingestellt. Er krystallisirt leicht in großen farblosen Säulen, schmilzt bei 120° und verflüchtigt sich bei 300° unter theilweiser Zersetzung. In Wasser ist er leicht, in Alkohol schwer löslich.

Unter den Säuren dieser Reihe nimmt unsere Aufmerksamkeit besonders in Anspruch die zweibasische, einatomige

Weinsäure oder Weinsteinsäure, $C_4 H_6 O_6$.

§. 120. Sie wurde zuerst 1770 von Scheele dargestellt, und zwar aus dem Weinstein, nach welchem die Säure auch benannt ist.

Vorkommen. Der Weinstein ist das saure Kaliumsalz der Weinsäure, welches sich aus dem Wein bei dessen Gährung abscheidet. Dieses Salz befand sich in dem Weinmoste bereits aufgelöst, ist also nicht erst ein Produkt der alkoholischen Gährung, sondern ein Bestandtheil des Traubensaftes. In der Form von saurem weinsaurem Kalium befindet sich die Weinsäure auch in dem Safte von allen übrigen Theilen der Weinrebe, und bedingt deren sauren Geschmack. Neben diesem Kaliumsalz ist in allen sauren Weinen, und besonders im Safte unreifer Trauben auch noch freie Weinsäure enthalten. Das Natrium- und Calciumsalz der Weinsäure treten ihrer Menge nach gegen das Kaliumsalz stets sehr zurück im Traubensafte, sie vermehren oder vermindern sich je nach der Bodenbeschaffenheit. Von dem sonstigen Vorkommen der Weinsäure ist zu bemerken, daß sie im freien Zustande und als Begleiter mehrerer anderer Pflanzensäuren einen Bestandtheil aller sauren Früchte und vieler sonstigen sauren Pflanzensäfte ausmacht. Noch allgemeiner findet sie sich in Verbindungen mit Metallen, namentlich Kalium und Calcium, durch die ganze Pflanzenwelt verbreitet, und möchte überhaupt in der Häufigkeit des Vorkommens der Oxalsäure nur wenig nachstehen. Es erscheint daher überflüssig, alle diejenigen Gewächse, in welchen man sie bisher besonders nachgewiesen hat, einzeln aufzuführen. Von den landwirthschaftlichen Culturgewächsen gehören u. a. hierher die Kartoffeln, Topinamburs, Krapp. Künstlich erhält man sie durch Kochen der Salze der Dibrombernsteinsäure, sowie in geringer Menge bei der Oxydation der Kohlehydrate mittelst Salpetersäure.

Darstellung. Da der Weinstein diejenige weinsaure Verbindung ist, welche man am leichtesten und wohlfeilsten in genügender Menge und in der gehörigen Reinheit haben kann, so wählt man ihn als Material zur Abscheidung der freien Weinsäure. Es wird in einem Gefäße Wasser gekocht, und portionsweise abwechselnd gereinigter Weinstein und Schlemmkreide (fein vertheiltes kohlensaures Calcium) hineingeworfen. Der Weinstein muß sich jedesmal gelöst haben, ehe das kohlensaure Calcium hinzukommt, und von dem letzteren schüttet man hinzu, so lange noch ein Aufbrausen erfolgt. Auf 100 Theile Weinstein werden ungefähr 30 Theile Kreide verbraucht. Es bildet sich schwerlösliches weinsaures Calcium und aufgelöst bleibendes neutrales weinsaures Kalium; betrachtet man nämlich den Weinstein als neutrales weinsaures Kalium, verbunden mit freier Weinsäure, so wirkt nur die letztere zersetzend auf das kohlensaure Calcium, indem sie die Kohlensäure austreibt und sich des Calciums bemächtigt, während das neutrale weinsaure Kalium keine Veränderungen erleidet. Zu dem Gemische fügt man nun noch so viel einer Auflösung von Chlorcalcium hinzu, daß die Menge des in dieser Auflösung enthaltenen wasserfreien Chlorcalciums ungefähr $^1/_3$ vom Gewichte des verbrauchten Weinsteins beträgt. Das Chlorcalcium und das neutrale weinsaure Kalium zersetzen sich gegenseitig, so daß weinsaures Calcium niederfällt und Chlorkalium aufgelöst bleibt. Das weinsaure Calcium wird darauf filtrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und durch Schwefelsäure zersetzt. Von der letzteren wendet man auf 100 Theile

verbrauchten Weinsteins gegen 52 Theile an, und verdünnt sie zuvor mit ihrer 3—4fachen Menge Wasser. Die Schwefelsäure scheidet aus dem weinsauren Calcium die Weinsäure ab; die Auflösung der letzteren wird von dem schwerlöslichen schwefelsauren Calcium durch Filtration, Auswaschen und Abpressen des Filterinhaltes getrennt. Die filtrirte Flüssigkeit dampft man in einem Bleigefäße, und nachdem sie eine größere Concentration erlangt hat, in einer Porcellanschale ab, bis sie dünne Syrupsconsistenz erlangt hat, gießt sie dann von dem während der Verdampfung ausgeschiedenen Gyps ab, und stellt sie an einen warmen Ort, wo die Weinsäure herauskrystallisirt. Die Krystalle werden durch Umkrystallisiren, und wenn die Auflösung gefärbt ist, mit Hülfe von etwas Kohle gereinigt. Gegenwart von freier Schwefelsäure befördert, aufgelöstes weinsaures Calcium hindert die Krystallisation. Die Schwefelsäure läßt sich durch eine entsprechende Menge Bleioxyd, womit sie eine unlösliche Verbindung bildet, entfernen. Das etwa aufgelöste Bleioxyd wird durch Schwefelwasserstoff entfernt. — Die fabrikmäßige Darstellung der Weinsäure geschieht hauptsächlich wegen ihrer Verwendung in der Färberei und zu andern ähnlichen Zwecken, desgleichen in der Medicin zu Brausepulver.

§. 121. Eigenschaften und Zersetzungsprodukte. Die Weinsäure scheidet sich aus der concentrirten wässerigen Lösung in großen, schönen farblosen Krystallen (vierseitigen Säulen oder auch tafelförmigen sechsseitigen Prismen) ab, deren Grundform ein schiefes rhombisches Prisma, und deren spec. Gew. = 1,75 ist. Beim Erwärmen werden die Krystalle polar-elektrisch. An der Luft hält sich die krystallisirte Weinsäure unverändert. Zu ihrer Auflösung braucht sie die $1\frac{1}{2}$fache Menge kaltes und die Hälfte ihres Gewichtes kochendes Wasser. Auch in Alkohol ist sie leicht löslich. Die wässerige Lösung schmeckt intensiv sauer und ist ohne Geruch. Die verdünnte Lösung zeichnet sich dadurch aus, daß sie leicht schimmelt, wobei die Säure eine Zersetzung erleidet. Ferner hat die wässerige Lösung der Weinsäure das Vermögen, die Polarisationsebene zu drehen. Dasselbe wird durch Wärme vermehrt, zeigt sich auch in der Lösung der Salze oft noch stärker als in der der freien Säure; die aus Dibrombernsteinsäure dargestellte Weinsäure ist optisch unwirksam.

Die Weinsäure schmilzt bei 135° und geht dabei in die isomere, bei 120° schmelzende Metaweinsäure über, deren Salze schwerer krystallisiren, aber leichter löslich sind als die der Weinsäure und beim Kochen ihrer Lösung in Weinsäuresalze übergehen. Beim Erhitzen auf 140—150° entsteht durch Verlust von Wasser (aus 2 Molekülen Weinsäure tritt 1 Mol. Wasser aus) die Isoweinsäure, Tartralsäure, $C_8 H_{10} O_{11}$, eine amorphe, zerfließliche Säure, deren Lösung sowie die ihrer Salze allmälig wieder in Weinsäure resp. Weinsäuresalze übergeht. Wird Weinsäure schnell bis zum Aufblähen erhitzt, so entsteht Tartrelsäure, $C_4 H_4 O_5$; diese ist krystallisirbar, bildet aber unkrystallisirbare Salze. Bei stärkerem Erhitzen geht die Weinsäure in das der Tartrelsäure isomere Weinsäure-Anhydrid über. Dasselbe ist in Wasser,

Weingeist und Aether unlöslich, nimmt aber in Berührung mit Wasser von diesem so viel auf, daß es sich allmälig in Weinsäure umwandelt. Die Auflösung in Wasser und die Ueberführung in Weinsäure wird durch Gegenwart von Alkalien befördert. Wird die Erhitzung der Weinsäure noch weiter fortgesetzt, wird dieselbe also der trocknen Destillation unterworfen, so zerfällt sie in Wasser, Kohlensäure, Brenztraubensäure und Brenzweinsäure; zugleich aber entstehen noch mehr oder weniger Essigsäure, Kohlenwasserstoffe und brenzliche Oele.

In Bezug auf die Veränderungen der Weinsäure unter sonstigen zersetzenden Einflüssen ist noch Folgendes hervorzuheben: Mit verdünnter Schwefelsäure längere Zeit gekocht giebt sie Brenzweinsäure, Traubensäure und optisch unwirksame Weinsäure. Mit Jodwasserstoffsäure giebt sie Aepfelsäure und Bernsteinsäure. — Vermischt man eine Auflösung von neutralem weinsaurem Kalium oder Natrium, oder in Wasser suspendirtem weinsaurem Calcium mit organischen Substanzen, welche sehr zur Fäulniß disponirt sind, z. B. Käse oder Hefe, so tritt alsbald eine lebhafte Gährung ein, wobei sich lebhaft Wasserstoffgas entwickelt, und man findet nach einiger Zeit in der Flüssigkeit Salze der Butteressigsäure, $C_6 H_{12} O_4$. Diese Säure läßt sich allerdings isoliren, kann aber durch fractionirte Destillation in Buttersäure und Essigsäure zerlegt werden.

Durch Braunstein und andere Superoxyde sowie durch übermangansaures Kalium ꝛc. wird die Weinsäure in Ameisensäure, Kohlensäure und Wasser zersetzt. Mit concentrirter Salpetersäure giebt sie Nitroweinsäure, $C_4 H_4 (NO_2)^2 O_6$, deren Lösung sich aber rasch zersetzt und beim freiwilligen Verdunsten die schon erwähnte Tartronsäure liefert.

§. 122. Salze der Weinsäure. Die Weinsäure ist eine starke zweibasische Säure. Dabei zeichnet sie sich aus durch die Neigung, saure Salze und Doppelsalze zu bilden. Die neutralen Verbindungen der Weinsäure mit den Alkali-Metallen sind in Wasser leicht, die sauren Salze, besonders das Kalium- und Ammoniumsalz, ziemlich schwer löslich. Diese Schwerlöslichkeit wird auch nicht durch überschüssige Weinsäure aufgehoben, aber durch stärkere Mineralsäuren sehr vermindert. Die neutralen Salze mit den Metallen der alkalischen Erden und den schweren Metallen sind in Wasser unlöslich oder schwerlöslich, lösen sich aber in freier Weinsäure und anderen Säuren, desgleichen in wässerigen Alkalien. Für die Erkennung der Weinsäure ist das Verhalten des sauren weinsauren Kaliums, von welchem nachher noch näher die Rede sein wird, und des weinsauren Calciums, welches zwar an und für sich unlöslich ist, aber nicht nur in freier Weinsäure, sondern auch in Salmiak (Unterschied von der Traubensäure) löslich ist, sehr charakteristisch. — Die Weinsäure verhindert die Fällung der Thonerde, des Eisenoxyds und vieler Oxyde von schweren Metallen durch Alkalien. Von dieser Eigenthümlichkeit der Weinsäure wird in der analytischen Chemie Anwendung gemacht. — Von den Salzen der Weinsäure heben wir besonders diejenigen hervor, welche entweder in den Pflanzensäften enthalten sind, oder sich durch sonstige allgemein wichtige Beziehungen auszeichnen.

Neutrales weinsaures Kalium, $C_4 H_4 O_6 K_2$; man erhält es dadurch, daß man gereinigten Weinstein mit kohlensaurem Kalium neutralisirt. Aus der Auflösung scheidet es sich in deutlich ausgebildeten Krystallen ab, welche in Wasser leicht, in Weingeist schwer löslich sind. Es schmeckt milde salzig, etwas bitterlich. Aus feuchter Luft zieht es Wasser an. Säuren schlagen aus der Auflösung Weinstein nieder. Technisch wird dieses Salz zur Entsäuerung der sauren Weine angewandt; diese Wirkung beruht darauf, daß die freie Weinsäure, welche neben dem Weinstein in jenen Säuren aufgelöst ist, mit dem neutralen Kaliumsalze das schwerlösliche saure Salz bildet, welches sich dann mit dem übrigen Weinstein aus dem Weine ausscheidet, oder wenn es aufgelöst bleiben sollte, doch dem Wein einen minder sauren Geschmack verleiht, als die freie Säure. Setzt man zu 100 Theilen einer Flüssigkeit, welche 1 Gewichtstheil freier Säure enthält, $1^1/_2$ Gewichtstheile neutrales weinsaures Kalium, so scheiden sich bei 18—19° 2 Gewichtstheile Weinstein krystallinisch aus, während die Flüssigkeit $^1/_2$ Gewichtstheil desselben aufgelöst behält, worin nur 0,2 Gewichtstheile der ursprünglichen Säure enthalten sind. Da man nun die abgelagerten Weine als mit Weinstein gesättigt ansehen kann, so muß durch einen passenden Zusatz von neutralem weinsaurem Kalium auch alle freie Säure abgeschieden werden können. Die Neutralisation der freien Säure des Weines durch Alkalien oder alkalische Erden würde den Geschmack des Weines beeinträchtigen. Die jedesmal erforderliche Menge des weinsauren Kaliums muß durch einen Versuch im Kleinen ausprobirt werden. Auch darf die Säure vor vollendeter Gährung nicht beseitigt werden, da sie einen Antheil an der Erzeugung des Bouquets im Weine hat.

Saures weinsaures Kalium, Weinstein (cremor tartari), $C_4 H_4 O_6 HK$. Das häufige Vorkommen der Weinsäure und die gleichzeitige Gegenwart von Kali in den Gewächsen ist die Ursache, daß das saure weinsaure Kalium fast in jedem sauren Pflanzensafte vorausgesetzt werden kann, da wegen der Schwerlöslichkeit dieses Salzes dasselbe sich leicht aus andern Kaliumsalzen bilden kann, wenn Weinsäure zugegen ist. Besonders reichlich findet es sich im Traubensafte, und zwar neben einer meistens nur geringeren Menge von andern weinsauren Salzen, bei sauren Weinen zugleich neben freier Weinsäure. Der Gehalt der Weine an Weinstein ist sehr verschieden nach der Art des Weines und besonders nach Beschaffenheit des Klimas, des Jahrganges, der Reife und des Bodens. Unreife Trauben enthalten mehr als reife. Der Weinstein schlägt sich hauptsächlich bei der Nachgährung des Weines an der innern Wand der Fässer als mehr oder weniger dicke steinartige Krusten nieder, welche von weißem Wein schmutzig gelb oder bräunlich, von rothem Wein braunroth gefärbt sind, und außer dem Farbstoffe noch andere weinsaure Salze und mancherlei Verunreinigungen, z. B. Hefe, Theile von Weinkörnern ꝛc. einschließen, roher Weinstein. Weine von schlechten Jahrgängen setzen schon im ersten Jahre Weinstein ab; gewöhnlich geht diese Ablagerung erst später vor sich nach Maßgabe der Verdunstung des Wassers durch das Holz der Fässer, und namentlich

mit Vermehrung des Alkoholgehaltes im Wein, da das saure weinsaure Kalium in weingeisthaltigen Flüssigkeiten viel weniger löslich ist als in reinem Wasser.

Die Darstellung des reinen sauren weinsauren Kaliums beruht auf der Reinigung des rohen Weinsteins, oder des im Großen raffinirten Weinsteins, welcher als Weinsteinrahm, cremor tartari, im Handel zu haben ist. Die Bereitung des letzteren geschieht auf folgende Weise: der rohe Weinstein wird unter verticalen Mühlsteinen gepulvert, in kochendem Wasser aufgelöst, die gesättigte Auflösung kochend heiß filtrirt und zur Krystallisation hingestellt. Der größte Theil des Salzes scheidet sich beim Erkalten ab. Man nimmt die Krystalle aus der Mutterlauge, welche zur Auflösung neuer Mengen rohen Weinsteins verwendet wird, löst sie wieder in heißem Wasser, versetzt sie mit 4 bis 5 Procent wenig kohlensaures Calcium enthaltendem Thon, dampft die geklärte Flüssigkeit ab, worauf in den Krystallgefäßen der gereinigte Weinstein sich abscheidet. Der Thon dient dazu, den Farbstoff auszuscheiden, und vermöge seines geringen Gehaltes an kohlensaurem Calcium das lösliche saure weinsaure Calcium in das unlösliche neutrale Salz zu verwandeln. Um die letzten Antheile von Kalk aus dem so dargestellten, überhaupt aus dem käuflichen gereinigten Weinstein zu entfernen, und ein vollkommen reines Salz darzustellen, genügt es, den gepulverten Weinstein mit seinem gleichen Gewichte destillirten Wassers und $^1/_{10}$ seines Gewichtes Salzsäure auszuziehen, und darauf mit kaltem Wasser auszuwaschen. Zu dieser Auswaschung kann man sich, um Zeit und Weinstein zu sparen, einer thönernen Zuckerhutsform und eines ähnlichen Verfahrens wie beim Decken des Zuckers bedienen.

Eigenschaften. Weiße oder durchscheinende harte Krystalle, welche zum rhombischen Systeme gehören, und gewöhnlich zu unsymmetrisch zusammenhängenden Krusten vereinigt sind. Das Salz braucht zu seiner Auflösung bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr 200, in der Siedehitze 15 Theile Wasser, so daß also aus einer heißgesättigten Auflösung beim Erkalten nur $^1/_{12}$ des Salzes aufgelöst bleibt, indem das Uebrige sich ausscheidet. Die Krystalle knirschen zwischen den Zähnen und schmecken säuerlich. Ebenso reagirt auch die Auflösung sauer. In Alkohol, und selbst in einer wässerigen weingeistigen Mischung, welche nur 75 Procent Alkohol enthält, ist der Weinstein vollkommen unlöslich. Wegen seiner geringen Löslichkeit schlägt sich das saure weinsaure Kalium überall nieder, wo Kali oder Kaliumsalze in nicht zu verdünnter Lösung mit überschüssiger Weinsäure zusammenkommen. Viel vollständiger geschieht dies, wenn die Flüssigkeit mit Alkohol vermischt wird. Auf diese Weise kann Weinsäure als ein vorzügliches Mittel zur Erkennung und selbst quantitativen Bestimmung des Kalis dienen, da sogar aus einer Auflösung von schwefelsaurem Kalium, wenn dieselbe mit Weinsäure und mit ihrem dreifachen Volum Alkohol vermischt wird, alles Kali als saures weinsaures Salz abgeschieden wird.

Die Benutzung des Weinsteins ist eine sehr mannigfaltige: er dient zur Bereitung des Kaliums und aller reinen Salze dieses Metalls.

Schwarzen Fluß nennt man das durch Glühen desselben gewonnene Gemenge von kohlensaurem Kalium mit fein vertheilter Kohle; durch Glühen beim Zutritt der Luft oder mit beigemengtem Salpeter wird daraus der weiße Fluß. Beim Erhitzen des Weinsteins, ebenso der Weinsäure und aller ihrer Salze, entwickelt sich ein höchst charakteristischer caramelartiger Geruch, der ganz an den des gebrannten Zuckers erinnert. Man gebraucht den Weinstein ferner zur Bereitung der Weinsäure, in der Färberei, zum Blanksieden verschiedener Metalle und sonst häufig, wo Metallflächen von Oxydhaut zu reinigen sind; als Zusatz zum Weinessig, als Medicament und zur Darstellung vieler pharmaceutischer Präparate.

Weinsaures Natrium. Das neutrale Salz nach der Formel $C_4 H_4 O_6 Na_2 + 2 H_2 O$ löst sich in jeder Quantität kochendem und in 5 Theilen kaltem Wasser, gar nicht in Alkohol. Dasselbe ist unter andern darum bemerkenswerth, weil es sich beim Einschütten von Brausepulver in Wasser bildet. Es ist dies nämlich ein Gemisch von saurem kohlensaurem Natrium mit pulverisirter Weinsäure in einem solchen Verhältniß, daß nach der Zersetzung des ersteren durch die Weinsäure in Berührung mit Wasser ungefähr neutrales weinsaures Natrium entsteht. Werden von beiden Substanzen gleiche Gewichtstheile genommen, so entspricht dies einer etwas größeren Menge Weinsäure, als um das neutrale Salz hervorzubringen. Das in Wasser geschüttete Brausepulver, als Getränk gebraucht, wirkt hauptsächlich durch die viele freie und zum Theil erst im Magen frei werdende Kohlensäure, und demnächst durch das entstehende Natriumsalz.

Das saure weinsaure Natrium, $C_4 H_4 O_6 H Na + H_2 O$, ist zuweilen dem rohen Weinstein beigemengt, geht aber wegen seiner viel größeren Löslichkeit in Wasser nicht in den gereinigten Weinstein über. Es löst sich in 8 Thln. kaltem und in 1,8 kochendem Wasser, nicht in Alkohol.

Neutrales weinsaures Calcium, $C_4 H_4 O_6 Ca + 4 H_2 O$, ist ein sehr gewöhnlicher Gemengtheil rohen und gereinigten Weinsteins, auf welchem man es nicht selten in regelmäßigen Octaëdern krystallisirt findet. Aus der wässerigen Lösung von neutralem weinsaurem Kalium mit einer Chlorcalciumlösung oder einem andern neutralen Calciumsalze niedergeschlagen, stellt es ein weißes geschmackloses Pulver dar; aus der heißen Auflösung krystallisirt, bildet es seidenglänzende Nadeln. Wird Kalkwasser mit überschüssiger Weinsäure versetzt, so setzt es sich in größeren Krystallen ab. Es erfordert zu seiner Auflösung 352 Theile kochendes und 6000 Theile kaltes Wasser. Gegenwart anderer weinsaurer Salze erhöht seine Löslichkeit, desgleichen Kalilauge, Essigsäure, Mineralsäuren und Ammoniumsalze. Löst man weinsaures Calcium in verdünnter Salzsäure und neutralisirt die Flüssigkeit mit Ammoniak, so schlägt es sich nur unvollständig und erst nach einiger Zeit wieder nieder.

Als Beispiele von Doppelsalzen, welche die Weinsäure bildet, mögen folgende dienen:

Weinsaures Natrium-Kalium (Seignette-Salz)

$C_4 H_4 O_6 K Na + 4 H_2 O$ (tartarus natronatus);

es bildet sich, wenn Weinstein mit kohlensaurem Natrium gesättigt wird, und bildet große, luftbeständige, leicht lösliche Krystalle. Weinsaures Kalium-Ammonium (tartarus ammoniatus), $C_4 H_4 O_6 K N H_4$, durch Neutralisiren von Weinstein mit Ammoniak erhalten. Boraxweinstein (tartarus boraxatus), $C_4 H_4 O_6 K BO$, aus Borax und Weinstein, ist eine amorphe hygroskopische Masse. Bekannter ist endlich noch das weinsaure Antimonyl-Kalium oder der Brechweinstein, $C_4 H_4 O_6 (Sb O) K + {}^1/_2 H_2 O$. Man erhält es durch Digeriren von Antimonoxyd und Weinstein. Krystallisirt in großen rhombischen Octaëdern oder Tetraëdern, die bei 108° ihr Krystallwasser verlieren und dabei weiß und undurchsichtig werden; ausgezeichnet durch seine brechenerregenden Wirkungen.

§. 123. Die Traubensäure bietet im Vergleich mit der Weinsäure eines der schönsten Beispiele von Isomerie im engern Sinne dar. Sie kommt neben der Weinsäure im Safte der Weintrauben vor, und begleitet den Weinstein als Calciumsalz und als saures Kaliumsalz. Der relative Gehalt an Traubensäure neben der Weinsäure ist in verschiedenen Weinsteinsorten so ungleich, daß sie manchmal sehr leicht sich nachweisen und in bemerkenswerther Menge abscheiden läßt, in einer andern Weinsteinsorte dagegen kaum Spuren derselben entdeckt werden können. Sie wird ganz so wie die Weinsäure dargestellt und als Nebenprodukt bei deren Bereitung aus dem Weinstein gewonnen. Die Gewinnung gründet sich auf ihre geringere Löslichkeit in Wasser, weshalb sie aus der abgedampften Lösung beider Säuren eher als die Weinsäure herauskrystallisirt. Künstlich erhält man sie durch Erhitzen des weinsauren Cinchonins auf 170° und bei der Oxydation verschiedener Kohlehydrate.

Die Krystalle der Traubensäure sind klare rhombische Säulen mit einem Molekül Krystallwasser, welches sie bei 100° verlieren. Zu ihrer Auflösung erfordern sie $5^3/_4$ Theile kaltes Wasser. In heißem Wasser sind sie weit löslicher, so daß aus der heißen gesättigten Auflösung der größte Theil der Säure beim Erkalten herauskrystallisirt. In dem stark sauren Geschmack und dem Verhalten zu Basen gleicht die Traubensäure der isomeren Weinsäure. Viele ihrer Salze stimmen in dem Wassergehalte, also überhaupt in der Zusammensetzung, in der Krystallform, im specifischen Gewichte, den Löslichkeitsverhältnissen und andern Eigenschaften so nahe mit den entsprechenden Verbindungen der Weinsäure überein, daß beiderlei Salze häufig kaum von einander zu unterscheiden sind. Zu den Merkmalen, durch welche man die Traubensäure erkennt und namentlich von der Weinsäure unterscheidet, gehört das Verhalten ihres Calciumsalzes. Dieses schlägt sich nämlich auch dann beim Vermischen von wässeriger Traubensäure mit aufgelösten Calciumsalzen nieder, wenn die Auflösung zugleich Salmiak enthält.

Sättigt man eine Lösung von traubensaurem Natrium mit Ammoniak und läßt das entstandene Doppelsalz langsam krystallisiren, so erkennt man leicht zweierlei Krystalle, welche sich in der Form von einander unterscheiden wie das Bild eines Gegenstandes von seinem

Spiegelbilde. Die einen Krystalle enthalten Weinsäure, die andern eine sowohl von der Weinsäure als von der Traubensäure verschiedene Säure, die man Antiweinsäure nennt. Die Auflösung derselben und ihrer Salze im Circular-Polarisationsapparate geprüft, zeigt eine ebensogroße Ablenkung der Polarisationsebene nach links, während die Weinsäure nach rechts polarisirt (daher die Namen Rechtsweinsäure und Linksweinsäure). Beide Säuren haben gleiche Zusammensetzung, gleiches specifisches Gewicht, gleiche Löslichkeit, gleiche Krystallform, nur, was letztere betrifft, mit dem Unterschiede, daß die hemiëdrischen Flächen des schiefen rhombischen Prismas bei beiden auf der entgegengesetzten Seite liegen. Mischt man die concentrirten Lösungen beider Säuren, so verbinden sich diese unter Wärmeentwickelung, und es scheiden sich Krystalle von Traubensäure aus, so daß also die letzteren wirklich als eine Verbindung von Weinsäure und Antiweinsäure angesehen werden kann. Die Traubensäure ist optisch unwirksam.

Die Zersetzungsprodukte, welche die Traubensäure liefert, sind ganz dieselben wie die der Weinsäure.

Citronensäure, $C_6 H_8 O_7$.

§. 124. Vorkommen. Sie wurde 1784 von Scheele als Bestandtheil des Citronensaftes entdeckt und danach benannt. Sie gehört zu denjenigen Säuren, welche man fast in allen sauren Pflanzensäften, und zwar vorzugsweise in Fruchtsäften, an Basen gebunden aber auch in dem Zellsafte nicht saurer Pflanzentheile findet. Besonders ausgezeichnet durch ihre Gegenwart ist der Saft der Citronen, Pomeranzen, überhaupt der Früchte verschiedener Citrus-Arten, desgl. der Preißelbeeren, Erdbeeren, Heidelbeeren, Himbeeren, Johannisbeeren, Stachelbeeren, Kirschen, Tamarinden, Hagebutten und in noch vielen andern Früchten, welche sich durch eine angenehme Säure auszeichnen. Auch hat man Salze derselben in den Zwiebeln, Kartoffeln, Topinamburs, Runkelrüben, im Krapp und vielen andern Pflanzen gefunden. Besonders rein ist sie in den Citronen und Heidelbeeren enthalten; in den andern Früchten tritt sie in Begleitung von Weinsäure oder Aepfelsäure oder gemeinschaftlich mit diesen beiden Säuren auf. Die relative Menge dieser Säuren in einer und derselben Frucht ist je nach deren Reife verschieden, das Verhältniß aber noch nicht genauer bekannt. Künstlich hat man die Citronensäure bis jetzt noch nicht dargestellt; überhaupt gehört sie zu den organischen Stoffen, welche nur in der lebenden Pflanze den Heerd ihrer Entstehung finden.

Darstellung. Gewöhnlich benutzt man dazu den Saft überreifer oder bereits angefaulter Citronen. Er wird entweder gleich an Ort und Stelle zu Citronensäure verarbeitet, oder wird als Handelswaare nach andern Gegenden versendet, wo man ihn theils unmittelbar zu verschiedenen technischen Zwecken verwendet, theils Citronensäure daraus darstellt. Das Klären des Saftes beschränkt sich entweder darauf, daß

man den Schleim sich absetzen läßt, oder es geschieht durch Vermischen des Saftes mit Eiweiß, Aufkochen und Filtriren, oder man läßt denselben eine vollständige Gährung durchlaufen, worauf er sich von selbst klärt. Die klare filtrirte Flüssigkeit wird erwärmt und unter fortdauerndem Umrühren so lange nach und nach in kleinen Portionen Schlämmkreide zugesetzt, bis keine Kohlensäure mehr entweicht, also alle Citronensäure an Calcium gebunden ist. Das citronensaure Calcium sammelt sich als unlösliches Pulver am Boden des Gefäßes. Die klar obenauf stehende Flüssigkeit wird abgegossen, der Bodensatz filtrirt, mit kaltem Wasser sorgfältig ausgewaschen und darauf mit Schwefelsäure zerlegt. Auf 100 Theile der verbrauchten Kreide braucht man ungefähr 90 Theile Schwefelsäure, welche außerdem noch mit ihrer fünffachen Gewichtsmenge Wasser verdünnt werden. Das mit Wasser zu einem Brei angerührte citronensaure Calcium wird gut umgerührt, während man das Säuregemisch in kleinen Portionen nach und nach hinzugießt. Die Auflösung der frei gewordenen Citronensäure wird hierauf von dem ungelöst bleibenden schwefelsauren Calcium abfiltrirt und in Porcellanschalen abgedampft, bis sich aus der Oberfläche eine krystallinische Haut zu bilden anfängt. Innerhalb mehrerer Tage krystallisirt dann die Citronensäure aus der kalt hingestellten Auflösung heraus. Durch Umkrystallisiren, und wenn es nöthig sein sollte durch Behandlung der Auflösung mit Kohle, werden die Krystalle gereinigt. Ebenso wie bei der Weinsäure wird durch Gegenwart von Kalk in der Säurelösung die Krystallisation beeinträchtigt, dagegen durch etwas Schwefelsäure befördert. Die Ausbeute von 100 Kilogr. Citronensaft beträgt 6 bis 10 Kilogr. krystallisirte Citronensäure. Aus den Johannisbeeren, deren Saft, nachdem er abgegohren und der Alkohol davon abdestillirt ist, ebenso behandelt wird, wie der Citronensaft, erhält man ein Procent Säure.

§. 125. Eigenschaften und Zersetzungsprodukte. Die gewöhnlichen, d. h. aus einer nicht zu concentrirten Auflösung und bei einer nicht über 50° steigenden Temperatur gewonnenen Krystalle haben zur Grundform ein gerades rhombisches Prisma und enthalten ein Molekül Krystallwasser. Sie sind geruch- und farblos und pflegen groß und deutlich ausgebildet zu sein. Zu ihrer Auflösung gebrauchen sie $^3/_4$ Gewichtstheile kaltes oder $^1/_2$ kochendes Wasser. Trotz dieser Leichtlöslichkeit halten sie sich in mäßig feuchter Luft unverändert; in trockner Luft verwittern sie etwas durch Wasserverlust. Die Auflösung hat einen intensiv aber angenehm sauren Geschmack. Auch in Weingeist ist die Citronensäure löslich, in Aether aber schwer löslich. Die Krystalle schmelzen bei 100° in ihrem Krystallwasser. Aus der heißen oder über das eigentliche Minimum der Löslichkeit hinaus concentrirten Auflösung erhält man Krystalle von derselben Grundform wie jene, aber in der äußern Form etwas abgeändert; diese enthalten kein Krystallwasser.

Die besonders durch höhere Temperatur bewirkten Zersetzungen der Citronensäure bieten wegen der dabei entstehenden neuen Säuren ein großes Interesse dar. Erhitzt man Citronensäure vorsichtig in einer Retorte, so schmilzt sie bei 150°, indem Wasser entweicht. Gleich darauf

beginnt sie sich zu zersetzen, indem Kohlensäure, Kohlenoxyd und etwas Aceton entweicht. Unterbricht man die Destillation, ehe sich brenzlich-ölige Stoffe entwickeln (etwa bei 175°), so besteht der Rückstand in der Retorte größtentheils aus Aconitsäure (s. §. 118), die sich außerdem beim Kochen von Citronensäure mit schwefelsäurehaltigem Alkohol bildet. Aus dem oben erwähnten Rückstande von der Erhitzung der Citronensäure in einer Retorte erhält man die Aconitsäure dadurch, daß man die Masse in Wasser auflöst, die Auflösung bis zur Entstehung einer Krystallhaut abdampft und den Rückstand nach dem Erkalten mit Aether übergießt, welcher die Aconitsäure auflöst, den größten Theil der andern Zersetzungsprodukte aber und die unzersetzte Citronensäure ungelöst läßt. Von der Auflösung in Aether wird der letztere abdestillirt, die unreine Säure an Kali gebunden, durch essigsaures Blei aus der Auflösung gefällt und das aconitsaure Blei durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure zerlegt. Durch freiwillige Verdunstung der Auflösung in Aether kann man die Aconitsäure krystallinisch erhalten. Bei weiterem Erhitzen giebt die Aconitsäure ebenso wie die Citronensäure die schon §. 106 erwähnte Itaconsäure u. s. w.

Durch längere Einwirkung von concentrirter Salpetersäure sowie von anderen Oxydationsmitteln zerfällt die Citronensäure in Kohlensäure, Essigsäure, Ameisensäure, Oxalsäure und Wasser. Mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure giebt sie Kohlensäure, Aceton und Wasser. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure giebt sie unter 100° Kohlenoxyd, Kohlensäure und Aceton, über 100° schweflige Säure und zwei einbasische schwefelhaltige organische Säuren. Mit Kalihydrat erwärmt, zerfällt die Citronensäure in Oxalsäure und Essigsäure. Chlor und Brom zersetzen die freie Säure sowie die wässerigen Lösungen ihrer Alkalisalze, indem sich die entsprechenden Brom- resp. Chlor-Substitutionsprodukte bilden.

§. 126. Salze der Citronensäure. Die Citronensäure ist dreibasisch und gehört im Allgemeinen zu den stärkeren Säuren. Die Alkalisalze sind in Wasser löslich, die übrigen Salze sind meist unlöslich, lösen sich aber in überschüssiger Citronensäure, auch unter Bildung löslicher Doppelsalze in wässerigen Alkalien und Ammoniak. Durch letzteren Umstand wird es bedingt, daß die Gegenwart freier Citronensäure die Fällung vieler Metalloxyde durch Alkalien und Ammoniak verhindert. Das neutrale citronensaure Kalium, $C_6 H_5 O_7 K_3 + H_2 O$, erhält man durch Neutralisiren von kohlensaurem Natrium oder Natron mit Citronensäure; es bildet wasserhelle, an der Luft zerfließliche Krystalle. Wird eine Lösung von 2 Molekülen dieses Salzes mit 1 Mol. freier Citronensäure vermischt, so erhält man das einfach-saure Salz $C_6 H_5 O_7 H K_2$ als weiße, amorphe, leicht lösliche Masse. Das zweifach-saure Salz, $C_6 H_5 O_7 H_2 K + 2 H_2 O$, bildet sich, wenn zu der Lösung des neutralen Salzes noch einmal so viel Citronensäure, als es bereits enthält, zugesetzt wird; große durchsichtige, in Wasser und Weingeist lösliche Säulen.

Erkennung und Benutzung der Citronensäure. Die Erkennung

und Unterscheidung der Citronensäure neben den andern Pflanzensäuren, von welchen sie gewöhnlich begleitet ist, beruht hauptsächlich auf dem Verhalten ihres Calciumsalzes, $(C_6 H_5 O_7)^2 Ca_3 + 4 H_2 O$. Wird nämlich Kalkwasser genau durch Citronensäure neutralisirt, so entsteht in der Kälte kein Niederschlag, wird aber die Flüssigkeit erhitzt, so scheidet sich das citronensaure Calcium aus, ohne daß es sich beim Erkalten sehr merklich wieder auflöst. Ist das citronensaure Calcium in Essigsäure oder einer verdünnten Mineralsäure gelöst, so wird es durch Ammoniak erst beim Kochen wieder gefällt.

Die Anwendung der Citronensäure ist eine ziemlich ausgedehnte: abgesehen von der auf den Säuregehalt sich gründenden Benutzung des Citronensaftes in der Kochkunst und Medicin (verschiedene Saturationen), wird sie in der Färberei und Kattundruckerei in ähnlicher Weise wie die Weinsteinsäure gebraucht, ist aber in ihrer Anwendbarkeit zu diesen technischen Zwecken durch die Weinsteinsäure nicht zu ersetzen. Ihre Verfälschung mit Weinsteinsäure läßt sich mit dem Polarisationsapparate leicht ermitteln, da ihre wässerige Lösung sich gegen das polarisirte Licht indifferent verhält.

Siebente und achte Gruppe.

§. 127. Die siebente Gruppe müßte fünfsäurige Alkohole enthalten; es sind aber nicht derartige Verbindungen bekannt; dagegen kennt man eine hierher gehörige fünfatomige, zweibasische Säure, die Aposorbinsäure, $C_5 H_8 O_7$, die sich neben Weinsäure und Traubensäure bei der Oxydation des Sorbins mittelst Salpetersäure bildet.

In der achten Gruppe treten uns zuerst zwei sechssäurige Alkohole der Formel $C_n H_{2n+2} O_6$ entgegen, der Mannit und der Dulcit.

Der Mannit, Mannazucker, $C_6 H_{14} O_6$. Derselbe ist in den Pflanzen sehr verbreitet, und gehört vielleicht zu den Stoffen, welche sich allgemein an der Stoffmetamorphose im lebenden Pflanzenkörper betheiligen. Nach der Häufigkeit seines Vorkommens möchte er sich etwa dem Rohrzucker vergleichen lassen, und auch in ihren physiologischen Beziehungen haben beide Stoffe manches Verwandte. Benannt ist der Mannit nach der Manna, einem bekannten Arzeneimittel, welches aus verschiedenen Fraxinusarten, besonders der im südlichen Europa wachsenden Manna-Esche, Fraxinus Ornus, gewonnen wird, indem man den aus den Schnittwunden dieses Baumes ausfließenden Saft eintrocknen läßt. Außer der eigentlichen Manna, deren Gehalt an Mannit durchschnittlich $1/2$ bis $2/3$ vom Gewichte beträgt, bezeichnet man noch andere auf ähnliche Weise aus Larix Europaea, Quercus mannifera, Eucalyptus mannifera, Tamarix mannifera gewonnene Educte als besondere Mannaarten; die in ihnen enthaltene Mannitmenge ist theils geringer,

theils enthalten sie anderweitige Süßstoffe. Mannit ist ferner enthalten in dem ausgeschwitzten Safte unserer Obstbäume, in den mit dem Namen Honigthau bezeichneten Ausschwitzungen der Blätter vieler Pflanzen, in den Sellerieknollen, in verschiedenen Pilzen und Meeres-Algen. Bei der sogenannten schleimigen Gährung zuckerhaltiger Lösungen bildet er sich neben Milchsäure aus dem Zucker; auch kann er aus dem Traubenzucker durch Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustande (mittelst Natriumamalgam und Wasser) erhalten werden.

Zur Darstellung des Mannits bedient man sich am vortheilhaftesten der Manna: dieselbe wird in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst; die geklärte und heiß filtrirte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Krystallmasse, welche man, nachdem die eingeschlossene Flüssigkeit davon abgepreßt ist, in ihrem 5—7fachen Gewichte warmen Wassers löst, die Lösung mit Thierkohle behandelt, filtrirt und das farblose Filtrat so weit verdampft, daß der Mannit beim Erkalten herauskrystallisirt. Den in den Mutterlaugen zurückgebliebenen Mannit gewinnt man noch durch ferneres Verdampfen und Wiederholung der Reinigungsoperationen, nachdem man, wenn Zucker darin enthalten sein sollte, denselben mittelst Hefe durch Gährung entfernt hat. Auch löst man Manna in siedendem Alkohol; beim Erkalten krystallisirt der Mannit heraus und wird durch Abpressen und Umkrystallisiren gereinigt. Die Abscheidung und Nachweisung von Mannit in Pflanzen, welche geringere Mengen desselben enthalten, geschieht durch Verdampfung des Wasserauszuges und Auskochen des Rückstandes mit Alkohol; aus dieser alkoholischen Lösung scheidet sich der Mannit beim Erkalten mit seinen, namentlich in Bezug auf die Beschaffenheit der Krystalle, charakteristischen Eigenschaften ab. War in dem Wasserauszuge Zucker enthalten, so mußte derselbe zuvor durch Gährung beseitigt sein. Auf gleiche Weise läßt sich Mannit leicht nachweisen in zuckerhaltigen Pflanzensäften, z. B. Runkelrübensaft, welcher der schleimigen Gährung unterworfen war.

Der Mannit bildet, aus Wasser krystallisirt, große, farblose vierseitig prismatische, aus Alkohol krystallisirt, kleine, gewöhnlich garbenförmig vereinigte und seidenglänzende Krystalle; er schmilzt bei 166^{0} und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch; mit Steigerung der Temperatur über den Schmelzpunkt hinaus zersetzt er sich; zur Auflösung erfordert er 5 Theile kalten Wassers, sehr leicht löst er sich in heißem Wasser, ebenso in heißem Alkohol, während er in kaltem Alkohol wenig, in Aether gar nicht löslich ist; die Lösung schmeckt süßlich, wirkt nicht ablenkend auf die Polarisationsebene, verhindert mit Kupferoxydsalzen gemischt die Fällung des Kupferoxydes durch Alkalien, das dunkelblaue Gemisch setzt aber beim Erhitzen kein Kupferoxydul ab, während aus einer Lösung von essigsaurem Silber durch Mannit in der Wärme Silber reducirt wird. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich, das Gemisch bleibt selbst bei mäßigem Erwärmen farblos, und wird erst bei hoher Temperatur braun. Auch mit concentrirter Kalilauge erhitzt färbt er sich nicht; beim Schmelzen mit Kalihydrat entwickelt sich Wasserstoff, indem ameisensaures, essigsaures und propionsaures Kalium entsteht.

Durch Kochen mit Salpetersäure entsteht Zuckersäure und Oxalsäure. Kalte rauchende Salpetersäure oder noch besser ein Gemisch derselben mit dem doppelten Gewichte concentrirter Schwefelsäure, verwandelt den Mannit in Nitromannit, $C_6 H_8 (O . NO_2)^6$; nachdem die breiartige Masse auf einem Glastrichter abgetropft ist, wäscht man sie mit kaltem Wasser, preßt den Rückstand ab und löst ihn in kochendem Alkohol, aus welcher Lösung beim Erkalten der Nitromannit herauskrystallisirt. Er bildet feine seidenglänzende farblose Krystallnadeln, die in heißem Alkohol und Aether leicht löslich, in Wasser unlöslich sind. Durch einen scharfen Schlag unter dem Hammer detonirt er heftig, während er durch Reiben nicht, durch Erhitzen auf 120° nur schwach verpufft. Befände sich unter den bei der Detonation sich bildenden Zersetzungsprodukten keine salpetrige Säure, so würde er ein ausgezeichnetes Ersatzmittel für Knallquecksilber zur Füllung der Zündhütchen sein. Durch reducirende Mittel (Schwefelammonium, schwefligsaures Ammonium ꝛc.) läßt er sich in Mannit zurückführen. — Gegen Basen und Säuren verhält sich der Mannit im Allgemeinen indifferent; mit ersteren verbindet er sich nur schwierig und die so entstehenden Produkte zeigen geringe Beständigkeit. Mit concentrirter Schwefelsäure bildet er Mannitschwefelsäure. Werden die Anhydride organischer Säuren längere Zeit im zugeschmolzenen Glasrohre auf 200 bis 250° erwärmt, so entstehen Aetherarten. — Mit faulem Käse und Kreide bei einer Temperatur von 40° in Berührung zerfällt der Mannit in Wasserstoff, Kohlensäure, Alkohol, Milchsäure, Buttersäure und Essigsäure.

Wird Mannit längere Zeit auf 200° erhitzt, oder mit concentrirter Salzsäure gekocht, so verwandelt er sich in Mannitan, $C_6 H_{12} O_5$. Dies ist ein süß schmeckender Syrup, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether; wird durch Wasser wieder in Mannit verwandelt. Mit feuchtem Platinmohr giebt Mannit einen gährungsfähigen Zucker, Mannitose, $C_6 H_{12} O_6$.

§. 128. Verschiedene dem Mannitan isomere Körper kommen theils in der Natur vor, theils bilden sie sich bei der Zersetzung der Glykoside (s. später). Von diesen verdienen Erwähnung:

Der Quercit, $C_6 H_{12} O_5$, ein von Braconnot, dem Entdecker, zuerst für Milchzucker gehaltener Bestandtheil der Eicheln, den aber später Dessaignes als einen besonderen Stoff erkannte.

Zu seiner Darstellung extrahirt man zerstoßene Eicheln mit Wasser, versetzt den Auszug mit etwas Kalkwasser, bringt das Filtrat in Gährung, um den Zucker zu zerstören, und verdampft es dann zur Syrupsconsistenz; der Quercit scheidet sich nach einiger Zeit in körnigen Krystallen ab, welche mit kaltem Weingeist gewaschen und durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Die kurzen, harten prismatischen Krystalle schmelzen bei 235° und sublimiren theilweise unzersetzt. Er löst sich in 9 bis 10 Thln. kalten Wassers; die Lösung gleicht an Süßigkeit ungefähr einer Milchzuckerlösung von derselben Concentration. Mit Salpetersäure gekocht verwandelt er sich in Oxalsäure; durch Behandlung mit einem kalten Gemische von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure wird er zu Nitroquercit.

Der Pinit, $C_6 H_{12} O_5$, in Pinus lambertiana (in Californien), woraus er in festen Massen gewonnen wird, welche sich in den Höhlen des Stammes ansammeln, wenn am Fuße desselben Feuer angemacht war. An Süßigkeit kommt er dem Rohrzucker nahe. Er bildet farblose, warzige Krystalle, löst sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol. Die Auflösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab. Ammoniakalische Silberlösung wird durch Pinit reducirt, alkalische Kupferlösung nicht.

Der Isodulcit, $C_6 H_{12} O_5 + H_2 O$, entsteht bei der Spaltung des Quercitrins (s. später) mit verdünnter Schwefelsäure. Bildet große harte, rohrzuckerähnliche Krystalle, leicht löslich in Wasser und Alkohol; reducirt alkalische Kupferlösung und polarisirt nach rechts; bei 107° schmilzt er und verliert sein Wasser.

Der Hesperidinzucker, $C_6 H_{12} O_5 + H_2 O$, bildet sich ähnlich dem Isodulcit aus dem Hesperidin; bildet farblose, leicht lösliche Krystalle; er schmilzt bei 71 bis 76° und verliert bei 100° sein Krystallwasser.

§. 129. Der Dulcit, Melampyrin, Evonymit, $C_6 H_{14} O_6$, findet sich in Melampyrum nemorosum, Scrophularia nodosa, Rhinanthus Crista Galli, Evonymus europaeus und vielen anderen Pflanzen, in größter Menge aber in der aus Madagascar kommenden Dulcitmanna und wird einfach durch Umkrystallisiren der rohen Masse aus heißer wässeriger Lösung rein dargestellt. Die Krystalle sind glänzende farblose rhombische Säulen, von süßem Geschmack, leicht in heißem Wasser, wenig in heißem Alkohol, fast nicht in kaltem Alkohol löslich. Bei 182° schmilzt er, bei 275° zersetzt er sich ohne Schwärzung und mit dem Geruche nach verbranntem Zucker. Mit Salpetersäure behandelt giebt er Schleimsäure. Die Lösung in Barytwasser giebt beim Verdampfen kleine prismatische Krystalle.

Säuren der achten Gruppe.

§. 130. Die hierher gehörenden Säuren sind theils einbasisch, theils zweibasisch. Einbasisch sind:

Die Gluconsäure, $C_6 H_{12} O_7$; sie bildet sich bei Einwirkung von Chlor auf Traubenzucker, ist in Wasser leicht löslich, in absolutem Alkohol unlöslich, und bildet mit Calcium und Baryum schön krystallisirte Salze. Ihr isomer ist die Mannitsäure, die neben Mannitose bei der Behandlung des Mannits mit Platinmohr entsteht; bildet eine amorphe, gummiähnliche, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse.

Die Lactonsäure, $C_6 H_{10} O_8$, entsteht aus Milchzucker oder arabischem Gummi ähnlich wie die Gluconsäure aus Traubenzucker. Sie bildet feine Nadeln, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, giebt krystallisirbare Salze; bei vorsichtiger Oxydation geht sie in Schleimsäure über.

§. 131. Zweibasische Säuren der Formel $C_n H_{2n-2} O_8$.

Die Zuckersäure, $C_6 H_{10} O_8$, ist eines der ersten Produkte der oxydirenden Einwirkung der Salpetersäure auf die meisten Kohlehydrate, besonders die Zuckerarten. Sie ist eine farblose, amorphe harte Masse, welche an der Luft zerfließt und sich nicht unzersetzt verflüchtigen läßt; in Wasser ist sie leicht löslich, schmeckt und reagirt stark sauer. Die sauren Salze, die sie mit Kalium und Ammonium bildet, sind schwer löslich und leicht krystallisirbar.

Die der Zuckersäure isomere Schleimsäure entsteht unter ähnlichen Bedingungen aus dem Pflanzenschleim, dem Milchzucker, Dulcit ꝛc., wie die Zuckersäure und meistens neben dieser. Aus der heißen wässerigen Lösung scheidet sie sich als ein weißes fein krystallinisches, in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Pulver ab; dasselbe röthet, mit Wasser angefeuchtet, Lakmus, schmeckt sandig säuerlich, löst sich nicht in Alkohol. Die Salze sind unlöslich oder schwer löslich, nur das saure Kaliumsalz ist leichter löslich.

Wird die Schleimsäure der trocknen Destillation unterworfen, so entsteht Brenzschleimsäure, $C_5 H_4 O_3$. Das Destillat sättigt man mit Soda, filtrirt, verdunstet zu einem kleineren Volumen, zersetzt mit Schwefel und zieht mit Aether aus; sie krystallisirt in farb- und geruchlosen Blättchen oder Nadeln, löst sich in Wasser, leicht in heißem und in Alkohol; die Lösung schmeckt stark sauer.

§. 132. Das Furfurol, Kleieöl, $C_5 H_4 O_2$. Der Name Furfurol (von furfur, die Kleie) bezieht sich auf das besonders ergiebige Material zu seiner Darstellung, welches Fownes in der Kleie kennen lehrte, nachdem Döbereiner schon viel früher auf die Gegenwart eines flüchtigöligen Stoffes neben der Ameisensäure unter den Produkten der Einwirkung eines erhitzten Gemisches von verdünnter Schwefelsäure und Mangansuperoxyd auf Stärke aufmerksam gemacht hatte. Bei der trocknen Destillation des Zuckers bildet sich reichlich Furfurol; ebenso fand Schulze es unter den Produkten der trocknen Destillation der Weinsäure und überhaupt in allen Destillaten, bei welchen Karamelgeruch bemerkt wurde. Soll Zucker, Stärke oder ein ähnlicher Körper Furfurol liefern, so ist dazu immer die bei der trocknen Destillation stattfindende Zersetzung oder die Einwirkung eines oxydirenden Gemisches nothwendig, während aus Kleie, Stroh, Getreidekaff, Rapsschoten, Sägespänen verschiedener Hölzer und aus einigen (nicht allen) torfigen oder sonstigen humusreichen Gemischen Furfurol unter dem katalytischen Einflusse starker Schwefelsäure oder concentrirter Chlorzinklösung gebildet wird. Da die Cellulose unter denselben Umständen kein Furfurol giebt, dasselbe auch nicht aus den in Wasser, Alkohol, verdünnten Säuren und Alkalien löslichen Bestandtheilen jener Materialien entsteht, so liegt die Vermuthung nahe, daß das Furfurol aus dem Lignin oder wenigstens gewissen Modificationen dieses Stoffes gebildet werde. Diese Ansicht wird zugleich bestätigt durch die verhältnißmäßig große Ausbeute an Furfurol, welche man unter günstigen Umständen erhält. Dieselbe kann nämlich über 6 Procent betragen, muß daher von einem in größerer Menge vorhandenen Bestandtheile holziger Pflanzengebilde hergeleitet

werden, mögen wir diese nun Lignin oder sonst wie benennen. Die Produkte, welche sich neben dem Furfurol bilden, sind nicht bekannt; bei der gewöhnlichen Art der Darstellung des Furfurols mittelst Schwefelsäure werden sie durch letztere wahrscheinlich gleich in ihrem Entstehungsmomente und um so mehr gestört, je concentrirter die Schwefelsäure ist. Als das ausgiebigste Verhältniß der Materialien ist dasjenige anzusehen, wobei die Schwefelsäure möglichst concentrirt ist, ohne bei der Destillation des Gemisches alsbald schweflige Säure zu entwickeln. Mit fortgesetzter Verdünnung derselben vermindert sich die Furfurolausbeute, bis man bei 1 Theil Schwefelsäure auf 10 Theile Wasser gar nichts mehr bekommt. Erhitzt man aber in einem zugeschmolzenen Glasrohre die furfurolbildende organische Substanz mit einem Säuregemisch von auch nur 1 bis 2 Procent Säuregehalt auf 150°, so bildet sich noch Furfurol. — Das gewöhnliche Verfahren der Darstellung von Furfurol besteht darin, daß 1 Gewichtstheil Kleie mit einem Gemenge von 1 Theil Schwefelsäure und $2\frac{1}{2}$ Theilen Wasser der Destillation unterworfen und die Destillation fortgesetzt wird, bis etwa $1\frac{1}{2}$ Gewichtstheile Flüssigkeit übergegangen sind. Das Destillat riecht stark nach Furfurol und letzteres sinkt darin theilweise in öligen Tropfen zu Boden. Um das in dem wässerigen Theile des Destillats aufgelöst gebliebene Furfurol noch zu gewinnen, kann man entweder diese wässerige Lösung, statt reinen Wassers, zu einem neuen Versuche benutzen, um sogleich eine größere Ausbeute an ausgeschiedenem Furfurol zu bekommen, oder man löst in der Flüssigkeit entwässertes Chlorcalcium auf, destillirt diese Auflösung, so lange noch Furfurol oder wenigstens eine wässerige Lösung des letzteren übergeht, trennt das aus dem Destillate abgeschiedene Furfurol von der übrigen Flüssigkeit und unterwirft es einer reinigenden Rectification, während der wässerige Theil des Destillates durch Zusatz von Ammoniak Furfuramid giebt, welches wegen seiner Schwerlöslichkeit sich niederschlägt, und aus welchem durch Destillation mit einer Säure Furfurol regenerirt werden kann.

Eigenschaften. Das Furfurol ist eine farblose ölige Flüssigkeit von 1,165 spec. Gewicht; siedet bei 162°; in Wasser ist es ziemlich löslich (in 12 Theilen), leicht löslich in Alkohol. Es hat einen eigenthümlichen Geruch, welcher an den des Zimmtöls und Bittermandelöls erinnert. An der Luft färbt es sich alsbald dunkel, und zwar das rohe Furfurol rascher und intensiver als das durch wiederholte Rectification gereinigte. Von concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure wird es in der Kälte ohne Färbung gelöst; von Salpetersäure wird es leicht angegriffen, mit derselben erwärmt liefert es Oxalsäure. Die Zersetzungsprodukte, welche es mit Chlor, Brom, alkalischen Laugen und manchen andern kräftig wirkenden Agentien giebt, haben theils harzige, theils humusartige Beschaffenheit. Mit alkalischer Kupferoxydlösung in Berührung scheidet es Kupferoxydul ab. Wird die wässerige Lösung des Furfurols mit Silberoxyd erwärmt, so scheidet sich metallisches Silber ab, und man findet dann in der Flüssigkeit das Silbersalz einer Säure, welche mit der Brenzschleimsäure identisch ist. Hiernach erscheint das

Furfurol als das Aldehyd der Brenzschleimsäure. Als aldehydartige Verbindung giebt es sich außerdem auch zu erkennen durch sein Verhalten zu sauren schwefligsauren Alkalien: wird es mit der concentrirten wässerigen Lösung eines solchen vermischt, so löst es sich darin unter Erwärmung auf, indem es sich mit dem Salze verbindet.

Vermischt man Furfurol oder dessen nicht zu verdünnte wässerige Lösung mit wässerigem Ammoniak, so bildet sich, unter Ausscheidung von Wasser, Furfuramid, $(C_6 H_4 O)^3 N_2$. Dasselbe ist unrein ein gelbliches krystallinisches Pulver, rein bildet es farblose Krystalle; in kaltem Wasser ist es schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich; beim Erhitzen schmilzt es und verbrennt dann an der Luft mit leuchtender Flamme; mit Wasser oder Alkohol anhaltend gekocht zersetzt es sich in Ammoniak und Furfurol; schnell geht diese Umwandlung vor bei Gegenwart von Säuren. Mit Alkalien gekocht verwandelt es sich in das ihm isomere Furfurin, ebenso beim Erhitzen auf 120°. Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Furfurol bildet sich Thiofurfurol. Wird Furfuramid mit Wasser und Silberoxyd erwärmt, so bildet sich unter Reduction eines entsprechenden Theils des Silberoxydes das Silbersalz einer stickstoffhaltigen Säure, welche krystallinisch und sublimirbar ist.

Furfurin, isomer dem Furfuramid, kann entweder durch mehrstündiges Kochen von Furfuramid mit überschüssiger verdünnter Kalilauge, oder noch leichter durch Hineinleiten von Ammoniakgas in Furfurol, welches gegen 120° erwärmt ist, dargestellt werden; löst man das Produkt in heißer Oxalsäure, so schlägt sich aus dieser durch Thierkohle gereinigten Lösung bei Zusatz von Ammoniak Furfurin nieder. Dasselbe krystallisirt aus der heißen wässerigen Lösung in farblosen feinen Nadeln, schmilzt unter 100°, erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen; in Alkohol und Aether ist es leicht, in kaltem Wasser schwer löslich, von heißem Wasser braucht es 135 Theile zur Auflösung. Die Auflösung reagirt alkalisch. Gegen Säuren verhält es sich wie eine ziemlich starke Basis; die Salze sind meistens leicht löslich, schmecken bitter und sind giftig.

Thiofurfurol, $C_5 H_4 OS$, entsteht durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Furfuramid oder von Schwefelammonium auf Furfurollösung. Da es in kaltem Wasser noch weniger löslich ist, wie Furfuramid, so scheidet es sich noch aus den verdünntesten wässerigen Lösungen von Furfurol ab, wenn man dieselben mit Ammoniak vermischt und nach einiger Zeit Schwefelwasserstoff hindurchleitet; hierauf und weil das Thiofurfurol in mäßiger Wärme getrocknet werden kann ohne sich zu verflüchtigen oder zu zersetzen, beruht das zweckmäßigste Verfahren, um in Lösungen, welche Furfurol enthalten, letzteres quantitativ zu bestimmen. Das Thiofurfurol schmilzt beim Erhitzen; bei höherer Temperatur zersetzt es sich in Schwefelkohlenstoff und eine nach der Formel $C_9 H_8 O_2$ zusammengesetzte Verbindung, welche in kaltem Wasser unlöslich, in heißem schwer löslich ist und aus der alkoholischen Lösung sich in langen diamantglänzenden Krystallnadeln ausscheidet.

Fucusol heißt eine aus Algen und Flechten durch ähnliche Be-

dingungen wie Furfurol aus Kleie sich bildende Verbindung, welche ebenso wie Furfurol zusammengesetzt ist und auch ähnliche Produkte liefert. Mit Anilin bildet es, wie es auch das Furfurol thut, einen rothen Farbstoff.

Kohlehydrate.

§. 133. Gleichwie die Entstehung oder die Vergrößerung eines Gebäudes sich wesentlich an die Bedingung des Vorhandenseins von Materialien knüpft, aus welchen die begrenzenden Wände aufgeführt werden, so ist das Wachsthum der Pflanzen nur möglich, wenn diejenigen Stoffe vorhanden sind, aus welchen die Wandungen der einzelnen Organe, die Zellen, bestehen. Diese Stoffe, das eigentliche Baumaterial der Pflanzen, gehören demnach zu den vorzüglichsten Objecten des organisch-chemischen Bildungsprocesses, und müssen um so mehr dafür gelten, als sie bei den meisten Gewächsen den bei weitem größeren Theil von dem Gewichte der ganzen vorhandenen organischen Substanz ausmachen.

Die fertige Zellwand erleidet in der Pflanze keine wesentlichen chemischen Veränderungen mehr; sie ist also als das Endziel einer der wichtigsten organischen Stoffmetamorphosen anzusehen, welche durch die Ernährung dem Wachsthum dienen. Ihrer Entstehung gehen aber gewisse Stoffe unmittelbar voraus, welche gewissermaßen als das Rohmaterial zu den Bausteinen anzusehen sind, und daher den letzteren chemisch so nahe stehen, daß sie sich davon fast nur wie ein aufgelöster Stoff von dem ungelösten gleicher Art unterscheiden. Es sind dies gewisse Gummi- und Zucker-Arten.

In Bezug auf die Herbeischaffung des zum Wachsthum der Pflanzen, d. h. der Vermehrung oder Vergrößerung der Zellen, erforderlichen Materials können wir einen zweifachen Modus unterscheiden: je nachdem nämlich entweder das Wachsthum mit der Ernährung gleichen Schritt hält, also die durch den Ernährungsproceß hervorgebrachten organischen Verbindungen sofort zu den Wachsthumsvorgängen verwendet werden, oder beide Vorgänge in der Zeit von einander getrennt sind. Dieser letztere Fall ist ein sehr häufiger, und es bedarf dazu besonderer Stoffe, welche an einem passenden Orte in der Pflanze für eine spätere Zeit niedergelegt werden, wo ein rasches und reiches Wachsthum stattfinden soll, ohne daß die Bedingungen des entsprechenden Ernährungsprocesses vorhanden sind. Stärke, Rohrzucker, vielleicht auch gewisse gummiartige Stoffe, haben die Bedeutung solcher aufgespeicherten Pflanzennahrung; aus diesem Grunde werden sie auch mit dem Namen Reservestoffe bezeichnet. In ihrer Zusammensetzung und dem sonstigen chemischen Charakter stehen sie der Substanz der Zellwand so nahe, daß es nur einer geringen, und sogar von den in den Blättern und unter Mitwirkung des Lichtes stattfindenden lebendigen Ernährungsvorgängen unabhängigen, Metamorphose bedarf, um sie dem genannten Zwecke dienstbar zu machen.

Aber auch nach andern Richtungen hin sind jene Stoffe dem organisch-chemischen Bildungsprocesse in der lebenden Pflanze unterthan: das häufige Vorkommen von Zucker als Paarling in zusammengesetzten organischen Verbindungen legt uns wenigstens die Vermuthung nahe, daß die Substanz der Zellwände nicht der einzige Zielpunkt sei, welchem die verwandten Kohlehydrate als Uebergang dienen, sondern daß dieselben sich vielleicht in sehr allgemeiner und umfangreicher Weise an den Erzeugnissen des Lebensprocesses in der Pflanze betheiligen.

Was ihr Vorkommen und ihre allgemeine physiologische Bedeutung betrifft, so darf nicht unerwähnt bleiben, daß sie sich keineswegs auf den Pflanzenorganismus beschränken, sondern auch im Thierkörper nicht nur durch ihre Gegenwart, sondern auch durch Betheiligung am Lebensproceß eine wichtige Rolle übernehmen.

§. 134. Die elementare Zusammensetzung der zu dieser Gruppe gehörenden Verbindungen ist schon durch den Namen „Kohlehydrate" ausgedrückt; sie enthalten also neben Kohlenstoff ein der Zusammensetzung des Wassers entsprechendes Verhältniß des Wasserstoffs zum Sauerstoff. Diese Zusammensetzung kommt auch mehreren Säuren, z. B. der Pyrogallussäure, Essigsäure, Milchsäure, ferner verschiedenen Talgstoffen, dem Furfurol und manchen anderen organischen Verbindungen zu, welche ihrem übrigen chemischen Charakter nach eine ganz andere Gruppirung der Atome voraussetzen lassen, als daß sie mit Cellulose, Stärke, Zucker, Gummi auch nur in Parallele gestellt werden könnten. Wenn wir daher den diese Gruppe bezeichnenden Namen „Kohlehydrate" beibehalten, so geschieht es nur, weil derselbe hergebracht ist, und einstweilen noch ein schärfer bezeichnender Collectivname fehlt.

Die durch Zahl und Anordnung der Elementar-Atome bedingte Zusammensetzung ist eine jedenfalls complicirtere als bei den gewöhnlichen organischen Säuren. Obschon die Bestimmung des Atomgewichtes bei den meisten dieser Verbindungen große Schwierigkeiten darbietet, so wird doch gemeinhin angenommen, daß in 1 Molekül der Verbindung 6 Atome Kohlenstoff enthalten seien. Die Zahl der Sauerstoffatome ist entweder ebenso groß, oder nur wenig davon verschieden; als allgemeinen Ausdruck für diese Verbindungen können wir die Formel $C_x H_{2n} O_n$ annehmen.

Dem allgemeinen chemischen Charakter nach sind die Kohlehydrate wahrscheinlich als die Aldehyde der sechssäurigen Alkohole anzusehen. Sie verhalten sich aber im Ganzen sehr indifferent und haben überhaupt wenig Neigung, mit andern Körpern unmittelbar Verbindungen einzugehen. Die Eigenthümlichkeiten, welche sie in ihrem sonstigen chemischen Verhalten darbieten, sind zu mannigfaltig, in manchen charakteristischen Beziehungen auch noch zu wenig aufgeklärt, als daß viel Allgemeines sich darüber aussagen ließe; es ist deshalb auf das Verhalten der einzelnen Verbindungen dieser Gruppe zu verweisen.

Ebenso läßt sich von ihren physikalischen Eigenschaften nur wenig Allgemeines aussagen: ihrer Aggregatform nach sind sie bei der gewöhnlichen Temperatur fest, und die meisten vertragen nicht einmal die zu

ihrem Schmelzen erforderliche höhere Temperatur; um so viel weniger noch sind sie fähig, in gasförmigen Zustand übergeführt zu werden. — In dem Grade der Löslichkeit begegnen wir allen Abstufungen von der vollständigen Unlöslichkeit in Wasser bis zu der größten Leichtlöslichkeit. Diejenigen, welche in Wasser unlöslich sind, widerstehen auch allen übrigen Lösungsmitteln, sofern letztere nicht zugleich eine chemische Einwirkung üben; für die löslichen ist Wasser das beste Lösungsmittel.

Nach der Zusammensetzung theilt man die Kohlehydrate in drei Gruppen:

die Traubenzucker-Gruppe, $C_6 H_{12} O_6$,
die Rohrzucker-Gruppe, $C_{12} H_{22} O_{11}$,
die Cellulose-Gruppe, $C_6 H_{10} O_5$ (oder ein Mehrfaches dieser Formel).

Wir beginnen mit dem wichtigsten Körper aus der letzten Gruppe, der

Cellulose, Pflanzenstoff, Holzfaser.

§. 135. Die nähere Kenntniß dieses wichtigen Pflanzenstoffes ist hauptsächlich aus den Untersuchungen über die Structur der Pflanzen hervorgegangen, welche zuerst Malpighi 1670 als auf der Aneinanderlegung in sich geschlossener Zellen beruhend erkannte. Die neueren pflanzenanatomischen Forschungen lehrten die Structurverhältnisse der einzelnen Zellen näher kennen, woraus u. a. der Unterschied zwischen der ursprünglichen Zellwand und den dieselbe verdickenden secundären Ablagerungen desselben Zellstoffs hervorging. Die meisten Verdienste um die klare Darlegung dieser Verhältnisse haben sich erworben Hugo Mohl, Schleiden, und zugleich in Bezug auf die chemische Natur des Zellstoffs, Payen, Mulder und Mitscherlich.

Vorkommen. Wenn wir die Cuticulargebilde (s. diese), zu welchen auch der Kork gehört, und die Zellmembransubstanz der Pilze und Flechten ausnehmen, so können wir sagen, daß die Cellulose derjenige Stoff ist, woraus die Wände aller pflanzlichen Zellen nebst ihrer Verdickungsmasse bestehen. Je dünnwandiger die Zellen eines Pflanzentheils sind, je mehr zugleich feste Stoffe, wie Zucker, Eiweiß, Gummi, in dem Zellsafte, d. i. dem flüssigen Zellinhalte, aufgelöst enthalten sind, oder je größer die Menge der innerhalb der Zelle abgelagerten unlöslichen Substanzen, wie Stärke, Inulin, Pektose, Kleber, um so mehr tritt in diesem Pflanzentheile die Menge der Cellulose gegen die übrigen organischen Stoffe zurück, so daß sie sich auf wenige Procente beschränkt. Dies ist der Fall bei den meisten Samen, fleischigen Pericarpien, Knollen, verdickten Stolonen, fleischigen Wurzeln, Zwiebeln, jungen Blättern und Stengeln, überhaupt bei allen denjenigen pflanzlichen Gebilden, welche entweder selbst in junger lebhafter Entwickelung begriffen sind, oder den Pflanzen als vorbereitende Organe von Neubildungen dienen. Dagegen sind ältere oder abgestorbene Pflanzentheile theils arm an Zellinhalt, theils die Zellwandungen in ihnen durch Celluloseablagerung stark verdickt, und

daher die trockne Substanz derselben zum großen Theile aus Cellulose bestehend. Besonders ist dies der Fall im eigentlichen Holze und allen andern holzigen Theilen der Gewächse, im Baste, den Gefäßbündeln, Hülsen, Spelzen, harten Fruchtschalen 2c. — Auch im thierischen Körper ist Cellulose nachgewiesen; besonders fand Schmidt sie im Mantel der Ascidien, und zwar in solcher Menge entwickelt, daß bei Salpa $^3/_4$ der trocknen Substanz des Thieres aus Cellulose besteht. Wegen ihrer größeren Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agentien wurde diese im Mantel der Tunicaten vorkommende Substanz für von der Cellulose verschieden gehalten und Tunicin genannt. Bei höheren Thieren findet sich öfter eine in ihren Reactionen der Cellulose ähnliche Substanz, die anfänglich für diese gehalten, später aber als eine den Eiweißstoffen nahe stehende stickstoffhaltige Verbindung erkannt und Amyloid benannt wurde.

Darstellung. Kein einziger anderer organischer Stoff ist der künstlichen Umwandlung in Cellulose fähig; ihre Darstellung beschränkt sich daher darauf, aus Pflanzentheilen alle übrigen organischen und unorganischen Substanzen möglichst zu entfernen. Es geschieht dies entweder vermöge der Eigenschaften dieser begleitenden Stoffe, sofern sie durch entsprechende Lösungs- oder Zerstörungsmittel von der durch Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ausgezeichneten Cellulose abgeschieden werden; oder am leichtesten gelangt man dazu durch solche an Cellulose reiche Materialien, welche schon von vornherein nur geringe Mengen anderer Stoffe beigemischt enthalten, und diese noch obendrein bei Gelegenheit technischer Processe, durch welche sie zum Gebrauch im gewöhnlichen Leben verarbeitet wurden, verloren. Weiße Leinwand, besonders nach vorausgegangener mechanischer Abnutzung und oft wiederholter Auswaschung mit reinem Wasser, also in der Form des sogenannten „schwedischen Filtrirpapiers“, ist als annähernd reine Cellulose anzusehen. Auch das zerkleinerte Mark vieler Pflanzen bedarf nur mehrfacher Auswaschung mit verdünnten Säuren, Alkalien, Wasser und Alkohol, um ein zu Untersuchungen über die Natur der Cellulose geeignetes Material abzugeben. Die Baumwolle ist schon minder rein, und noch viel weniger das gewöhnliche Holz. Die Elementaranalysen des letzteren geben eine von der Cellulose oft sehr bedeutend abweichende Zusammensetzung, so daß man sich veranlaßt gesehen hat, ein von jener verschiedenes Lignin oder Xylon anzunehmen, welches die eigentliche incrustirende Materie der Holzzellen sein sollte; es ist letzteres jedoch durchaus unrichtig, und vielmehr der Unterschied in der Elementarzusammensetzung der Cellulose von derjenigen des Holzes davon abhängig, daß zugleich mit den Verdickungsschichten der Holzzellen, dieselben durchdringend und überkleidend, Bestandtheile des ursprünglichen Zellsaftes oder später aus infiltrirten flüssigen Gemischen herrühende organische Stoffe, z. B. Gerbstoffe, Farbstoffe, Gummi, Eiweiß, Harze, abgelagert sind. Im älteren Holze findet man auch Zersetzungsprodukte dieser Stoffe oder der Holzfaser selbst. Das geeignetste Mittel, selbst aus solchem Holze, welches mit anderen organischen Stoffen sehr imprägnirt ist, reine Cellulose darzu-

stellen, besteht in einem zuerst von Schulze empfohlenen Macerations-Verfahren, wodurch diese Beimischungen theils zerstört, theils in einen durch Auflösungsmittel leicht zu entfernenden Zustand versetzt werden. Dasselbe Verfahren ist auch auf andere, selbst die dünnwandigsten Zellgewebsmassen anwendbar, und verschafft uns, indem es die einzelnen Zellen nicht nur von Allem, was darin abgelagert ist, befreit, sondern dieselben auch zugleich von einander isolirt, die schönsten mikroskopischen Präparate zu instructiver Belehrung über die Form der Zellen, den Habitus der Zellwände, und die Celluloseablagerungen auf den letzteren. Dieses in seinen Resultaten so überraschende Macerations-Verfahren beruht auf einem lebhaften Oxydationsprocesse, welchem die betreffenden Holzsplitter oder sonstigen Pflanzentheile in der Art unterworfen werden, daß die Oxydation sich nur auf die übrigen organischen Stoffe, nicht auf die Cellulose selbst, erstreckt, und das zur Oxydation dienende Gemisch nebst den Produkten seiner Einwirkung durch Auswaschung mit Wasser und nachherige wiederholte abwechselnde Auskochung mit Alkohol und Wasser entfernt wird. Am zweckentsprechendsten hat sich bewährt ein Gemisch von Salpetersäure (1,1 spec. Gew.) und etwa dem 15. Th. ihres Gewichts an chlorsaurem Kalium. Dieses Gemisch wird mäßig erwärmt, bis das chlorsaure Kalium gelöst ist, darauf der zu macerirende Pflanzentheil hineingeworfen, und zwar derartig zerkleinert, daß man eine baldige Durchdringung desselben von der Flüssigkeit erwarten kann, Holz etwa in Gestalt dünner Splitter von der halben Dicke eines Schwefelhölzchens. Durch Erwärmung wird die Einwirkung befördert; dieselbe giebt sich durch reichliche Gasentwickelung (chlorige Säure ꝛc.) zu erkennen, indem zugleich die zusammenhängenden Zellmassen deutlich auseinanderfahren oder zerfallen. Behufs der Darstellung mikroskopischer Präparate ist es meist genügend, wenn die Macerirung sich nicht viel über die Ränder der einzelnen Stücke ausgedehnt hat, da man alsdann alle Uebergänge von den vollständig isolirten und gereinigten, und selten bereits zu stark angegriffenen Zellen bis zu ihrer ursprünglichen Beschaffenheit und Aneinanderlegung zu beobachten Gelegenheit hat. So lange noch leichter oxydirbare Substanzen vorhanden sind, beschränkt sich die Oxydation auf diese, setzt sich aber im andern Falle sogleich auf die Cellulose selbst fort, so daß alsdann die Structurverhältnisse der Zellwände verändert erscheinen, und die Cellulose selbst modificirte Eigenschaften, z. B. Aufgequollenheit, Löslichkeit in Alkalien, darbietet. Nachdem die Maceration mehr oder minder vorgeschritten, überhaupt bis zu dem Ziele, welches für jeden besonderen Zweck als das entsprechende leicht ausprobirt werden kann, geführt ist, wird die Zellenmasse mit Wasser ausgewaschen, und nach vollständiger Entfernung aller Salpetersäure ꝛc. wiederholt mit Weingeist ausgekocht, so lange dieser noch etwas auflöst. Selten ist noch ein weiterer Reinigungsproceß durch andere Auflösungsmittel vorzunehmen, vielmehr genügt das beschriebene Verfahren nicht nur für phytotomische Zwecke, sondern zugleich auch, um aus jeder Art von holzigen sowohl wie dünnzelligen Pflanzentheilen reine Cellulosemasse darzustellen, welche als annähernd reine Cellulose gelten kann.

§. 136. Zusammensetzung der Cellulose. Die angegebene Formel für die Zusammensetzung der Cellulose beruht auf den zuverlässigsten mit möglichst reiner Cellulose vorgenommenen Elementaranalysen; dieser empirischen Formel gegenüber hat man für die Cellulose, da sie sich wie ein dreisäuriger Alkohol verhält, die Constitutionsformel $C_6 H_7 O_2 (OH)^3$ aufgestellt. Was die elementare Zusammensetzung betrifft, so ist diese von den verschiedensten Chemikern untersucht; am meisten war dafür maßgebend Mitscherlich's Analyse des schwedischen Filtrirpapiers, welche auch mit den früheren Untersuchungen Payen's übereinstimmte. Auch Schulze's Analysen desselben Stoffes sowie der reinen Baumwolle entsprechen ganz der angegebenen Formel. Payen fand bei der Untersuchung der verschiedensten Pflanzengewebe, daß, wenn denselben durch Aether, Weingeist, Salzsäure, Chlor, Alkalien und Wasser sämmtliche löslichen Theile entzogen waren, die Resultate mit einander übereinstimmten; er ließ sich aber in Folge ungenügender mikroskopischer Untersuchungen zu der irrthümlichen Annahme eines besonderen incrustirenden Stoffes verleiten, und identificirte irrthümlich mit der Cellulose die derselben isomeren Zellmembransubstanzen der Pilze und Flechten. Frémy hält dagegen die gewöhnliche Cellulose für ein Gemisch verschiedener isomerer Substanzen und unterscheidet:

Vasculose, welche hauptsächlich die Gefäße der Pflanzen bildet;
Paracellulose, besonders das Mark und die Markstrahlen bildend, und
Fibrose, die eigentliche Holzfaser.

Ob jedoch derartige Verschiedenheiten wirklich existiren, ist noch durchaus nicht erwiesen; ebenso wenig steht es fest, daß die von Erdmann Glykodrupose und Glykolignose genannten Stoffe wirklich von der Cellulose verschieden sind.

§. 137. Eigenschaften der Cellulose. Im reinen Zustande erscheint die Cellulose rein weiß, unter dem Mikroskope vollkommen durchsichtig und farblos. Ihr Wärmeleitungsvermögen ist noch nicht genau ermittelt, jedoch im Allgemeinen ein geringes, wie schon aus dem Schutze hervorgeht, welchen Holz, Stroh, Leinwand, Baumwolle gegen das Eindringen von Wärme und Kälte darbieten können, und dessen sich auch die Pflanzen selbst erfreuen, indem wenigstens ihre inneren Theile vor den Temperaturextremen der äußeren Umgebung und raschem Temperaturwechsel geschützt sind. Die besondere zellige Structur hat dabei einen großen Antheil, so daß man annehmen kann, bei gleichen Dimensionen sei das Wärmeleitungsvermögen ein um so größeres, je mehr der Pflanzentheil oder pflanzliche Gewebestoff sich in der Anordnung seiner Theile einem Continuum von Substanz nähert. Daher ist z. B. Baumwolle ein schlechterer Wärmeleiter als Leinwand, weiche Hölzer stehen im Wärmeleitungsvermögen den harten nach, bei einem Holzstück ist dasselbe verschieden je nach der Richtung der Fasern. Die Versuche über die Wärmeleitungsfähigkeit des Holzes haben gezeigt, daß die Axe der größten Leitungsfähigkeit parallel den Fasern ist, die Axe der kleinsten Leitungsfähigkeit senkrecht auf die Fasern und parallel den Markstrahlen,

die Axe mittlerer Leitungsfähigkeit ist zugleich senkrecht auf die Fasern und die Markstrahlen, woraus sich zugleich ergiebt, daß die Axen der größten und kleinsten Elasticität des Holzes mit denen des größten oder kleinsten Wärmeleitungsvermögens zusammenfallen. Von 54 Holzarten, welche Tyndall untersuchte, zeigte die amerikanische Birke, demnächst die Eiche im Vergleich zu den übrigen Holzarten das stärkste Leitungsvermögen in der Richtung der Fasern, Lorbeer und schottische Birke das geringste. Das Leitungsvermögen der Rinden bei Birke, Eiche, Ulme, Kiefer zeigte sich immer namhaft geringer als das des Holzes von derselben Baumart. Sofern man das Verhalten des Holzes als Maßstab für die Cellulose nehmen darf, so ist die Ausdehnung durch die Wärme ungefähr nur halb so groß, wie diejenige des Glases oder $1/_3$ derjenigen des Eisens, nämlich von 0 bis $100^0 = 1/_{2500}$ der Länge. Das Bersten der Bäume bei großer Winterkälte ist als eine Folge der durch Temperaturerniedrigung bewirkten Zusammenziehung der Holzmasse anzusehen. In dem Elektricitätsleitungsvermögen der Cellulose bedingt die Gegenwart oder Abwesenheit von Feuchtigkeit große Verschiedenheit: die vollkommen trockene Holzfaser gehört zu den schlechtesten Elektricitätsleitern, es genügt aber schon eine sehr geringe Menge hygroskopischer Feuchtigkeit, jenes Leitungsvermögen bemerklich zu steigern; weshalb man Leinen, Holz und ähnliche Gegenstände zu den sogenannten Halbleitern zählt.

Die Cellulose ist durchaus nur des festen Aggregatzustandes fähig, indem sie sich weder schmelzen noch durch irgend ein Auflösungsmittel in flüssigen Zustand versetzen läßt. Letzteres Verhalten namentlich gehört zu den wesentlichen Bedingungen, welche die Zellmembran zu erfüllen hat: denn sie soll ein Behälter für Flüssigkeiten sein, und den auflösenden Einwirkungen der letzteren daher den nöthigen Widerstand entgegensetzen. Eben so zeichnet sie sich, entsprechend der Rolle, welche sie für die lebende Pflanze zu erfüllen hat, aus durch einen gewissen Grad von Festigkeit und Elasticität. Beide Eigenschaften sind, gleich dem Wärmeleitungsvermögen, bei ganzen Pflanzentheilen oder Gewebstoffen aus pflanzlichem Material nicht nur von dem entsprechenden Verhalten der reinen Cellulosesubstanz, sondern zugleich in hohem Grade von der Art und Weise abhängig, wie dieselbe organisch gestaltet und die einzelnen Theile (Zellen) aneinandergefügt sind. Am ausgezeichnetsten sind beide Eigenschaften entwickelt bei langgestreckten Zellen mit relativ stärker verdickten Wänden, also bei den Bastzellen und Gefäßen vieler Pflanzen. Kürzere Zellen, welche in der Längsrichtung aneinander gefügt sind, geben keinen Maßstab, da sie unter dem Einflusse zerreißender Kräfte von einander getrennt werden: soll die Festigkeit der Zellwand selbst geprüft werden, so muß die Zelle in der Richtung, nach welcher die zerreißende Kraft wirkt, eine dem Angriffe dieser Kraft entsprechende Länge haben: bei gleichem Durchmesser der Zelle oder einer gewissen Zahl nebeneinander liegender Zellen, z. B. in einem gedrehten Leinen- oder Baumwolle-Faden, wird vorzugsweise die Dicke der Wandung für die Festigkeit entscheidend sein, vorausgesetzt, daß die Zellsubstanz von

unveränderter Beschaffenheit ist. Hieraus läßt sich leicht die Ursache der ungleichen Festigkeit der Baumwolle-, Leinen-, Hanf- 2c. Fäden herleiten. Von besonderem Interesse für den Landwirth ist unter Anderem die Festigkeit, welche Getreidehalme der biegenden Kraft des Windes und Schlagregens entgegensetzen: es läßt sich dafür im Allgemeinen der Grundsatz aussprechen, daß das Getreide um so leichter sich lagert, je weniger die Zellen der Halme versetzt sind, d. h. je weniger die Zellwände verdickt sind. Rasches üppiges Wachsthum bringt, da dasselbe mit beschleunigter Vermehrung und Vergrößerung der Zellen identisch ist, und die Zellwände unter diesen Umständen nicht zu der gehörigen Versetzung gelangen, Lagerkorn hervor, während das durch verlangsamtere normale Ernährung bedingte Wachsthum diejenige allseitige Ausbildung der Zellen in dem Stengel der Pflanze bewirkt, woraus ein kräftiger Halm hervorgeht.

Als Ausdruck für die absolute Festigkeit der Cellulose müssen uns, da Versuche über die reine und ein Continuum bildende Substanz fehlen, Hölzer und Seile dienen. Bei 1 Quadratcentimeter Querschnitt zerreißt Eichenholz durch eine ziehende Kraft, welche einer Belastung von ungefähr 1500 Kilogramm entspricht, Weißbuchen 1400, Weißtannen 957, Mahagoni 600, Hanfseile 615. Letztere vertragen, wenn wir sie mit Eisenstäben vergleichen, ungefähr nur $^1/_{10}$ der zerreißenden Kraft, welcher diese widerstehen. Dagegen ist ihre auf solche Weise ausgedrückte Festigkeit die zehnfache des Bleies. So weit es sich nur auf Hölzer bezieht, wird später über die andern Formen der Festigkeit noch weiter die Rede sein.

Die Elasticität der Cellulose ist durch Zahlen noch weniger genau ausdrückbar, da es an genauen Versuchen darüber fehlt. Daß sie sehr bedeutend sei, geht aus der Biegsamkeit und dem sonstigen Verhalten der Leinenfasern hervor; sie äußert sich aber auch noch auf andere Weise, so namentlich bei dünnwandigen Zellen an der Vergrößerung ihres kubischen Inhaltes durch Aufnahme von Flüssigkeit, und umgekehrt an dem Zusammenschrumpfen, der Verminderung des flüssigen Inhalts durch Eintrocknung oder Exosmose. — Die mit Wasser befeuchtete Pflanzenfaser zeigt neben der Elasticität noch einen hohen Grad von Geschmeidigkeit, welcher durch Austrocknung verloren geht, so daß die vollständig ausgetrocknete Faser einen gewissen Grad von Sprödigkeit darbietet, welchen sie auch durch andere Ursachen, namentlich durch Imprägnirung mit verschiedenen antiseptisch wirkenden Stoffen (Theer, Metallsalze, Weingeist 2c.), desgleichen durch wiederholte Einwirkung der Siedehitze, annimmt.

Das specifische Gewicht der Cellulose wird gewöhnlich zu 1,525 angenommen, beträgt aber nach Schulze's Beobachtungen mindestens 1,55.

Unsere mikroskopischen Hülfsmittel haben bisher nicht ausgereicht, über die innere Textur der pflanzlichen Zellwände Auskunft zu geben. Eigentlich faserig erscheint dieselbe erst nach vorausgegangener chemischer oder mechanischer Einwirkung, z. B. bei der Leinenfaser, wenn dieselbe

durch längeren Gebrauch abgenutzt ist. Wo eine faserige Streifung ursprünglich vorhanden ist, muß sie anders als durch Annahme entsprechender innerer Structurverhältnisse gedeutet werden.

Dagegen ist die Zellwand auch ohne die geringste erkennbare Spur von Poren sowohl in hohem Grade hygroskopisch als permeabel für Wasser und andere Flüssigkeiten. Die Hygroskopicität ist eine von denjenigen Eigenschaften der Cellulose, welche an den vitalen Beziehungen derselben wahrscheinlich großen Antheil haben. Wir erkennen sie schon an dem Umstande, daß alle an der Luft ausgetrockneten Pflanzentheile und diejenigen Stoffe, welche annähernd reine Cellulose repräsentiren, z. B. Leinwand, Papier, Baumwolle, eine gewisse Menge Wasser zurückbehalten, welches sie auch ebenso wieder aus der Luft aufnehmen, wie sie es zuvor durch künstliche Mittel vollständig verloren hatten. Die Menge dieses hygroskopischen Wassers beträgt bei mittlerer Temperatur und Luftfeuchtigkeit ungefähr 10 Procent, welche Quantität bei lufttrockenem Holze, Stroh, Heu, Leinwand ꝛc. mindestens vorausgesetzt werden kann. Versuche von Unger haben dargethan, daß unverletzte Blätter und Stengel lebender Pflanzen keine Spur von Wassergas aus der Luft verdichten, um so mehr geschieht dies aber durch bloßgelegte innere Theile derselben Organe, desgleichen durch die Wurzelendigungen, und besonders nach Schulze's Beobachtungen durch die Wurzelhaare, welche dazu bestimmt erscheinen, aus der sie umgebenden feuchten Luft im Erdboden Wassergas in so reichlicher Menge zu verdichten, daß von hier aus eine Erfrischung der ganzen Pflanze möglich ist, und auf diese Weise Ersatz geboten wird für den Mangel an tropfbar flüssigem Wasser, welches die Endigungen der Wurzelfasern (die Saugwurzeln) aus dem durchfeuchteten Boden aufzunehmen haben. — Es ist bei dieser Gelegenheit noch der Volumsveränderung zu gedenken, welche die Cellulose durch Befeuchtung, selbst durch die mittelst ihrer hygroskopischen Eigenschaften aufgenommene, erfährt, und welche sich unter anderem beim Holze durch das bekannte an Thüren, Fenstern, Mobilien ꝛc. so sehr lästige Quellen desselben, gleichwie umgekehrt durch Volumsveränderung in trockener Luft, zu erkennen giebt. Eine eigenthümliche, zuerst paradox erscheinende Wirkung der Durchfeuchtung auf das Volum der Holzfaser ist die Verkürzung der Stücke; dieselbe erklärt sich aber daher, daß bei langgestreckten Zellen, besonders den Bastfasern, die seitliche Auseinanderdrängung der Substanz die überwiegende (vielleicht ausschließliche?) ist, und nicht eine wirkliche Ausdehnung, wie sie Wärme auf feste Stoffe ausübt, sondern nur ein Nachgeben der Theile nach dieser einen bestimmten Richtung, welches nothwendig eine Verkürzung nach der andern Richtung zur Folge haben muß.

Die Permeabilität der Cellulose für Flüssigkeiten, ohne daß dabei eine Spur von Auflöslichkeit derselben in jenen vorhanden ist, gewährt ihr große physiologische Bedeutung, da hierdurch der endosmotisch beschränkte Verkehr zwischen dem flüssigen Zelleninhalte und der von außen umgebenden Flüssigkeit, gleichwie zwischen dem Inhalte benachbarter Zellen, und somit eine durch alle Theile der Pflanzen hindurch-

gehende Wechselwirkung der Elementarorgane ermöglicht ist. Wir dürfen dabei nicht vergessen, daß der aus Cellulose bestehende Theil der Begrenzung der einzelnen Zellen bei jenem Wechselverkehr nicht ausschließlich fungirt, sondern daß dabei diejenigen andern Stoffe, welche der Cellulose auf- und eingelagert sind, unstreitig auch die Intercellularsubstanz, einen nicht geringen Antheil an dem Resultate haben, und daß daher, wenn wir mit Membranen, welche aus reiner Cellulose bestehen, Versuche anstellen wollten, das physiologische Problem des Zellsaftaustausches nicht gelöst werden würde. Ueberhaupt ist die Cellulose, obschon den der Menge nach überwiegenden Theil der Zellmembran ausmachend, nicht mit der lebenden Zelle selbst zu verwechseln, sondern vielmehr als ein Aussonderungsprodukt derselben zu betrachten, von dem Primordialschlauche aus, oder was man sonst als den primitiven Grad der Lebensthätigkeit ansehen will, erzeugt, um im Dienste der letzteren zu stehen. — Die genauesten mikroskopischen Untersuchungen haben bisher keine eigentlichen Poren in der Zellwand nachweisen können, außer wo zugleich die höchste Wahrscheinlichkeit vorliegt, daß solche Durchbohrungen durch spätere Resorption entstanden sind. Daß ein nicht poröser Körper von Flüssigkeiten durchdrungen werde, ohne von diesen partiell gelöst zu werden, scheint den Elementarbegriffen von der Undurchdringlichkeit der Materie zuwiderzulaufen. Indessen dürfen wir den Angaben des Mikroskops in dieser Beziehung eine nur beschränkte Bedeutung beilegen, da dasselbe Poren oder Spalten ebenso wenig wie Linien oder Punkte mehr erkennen läßt, wenn der Durchmesser derselben kleiner als $^1/_{6000}$ Par. Linie ist. Sofern wir nun Ursache haben anzunehmen, daß die Moleküle des Wassers und selbst der complicirtest zusammengesetzten organischen Stoffe kleiner als $^1/_{100000}$ Linie im Durchmesser sind, so liegen solche Erklärungsversuche vorläufig ganz außerhalb der Beobachtungssphäre.

§. 138. Die Gestaltungs- und Structur-Verhältnisse, welche die Cellulose in der lebenden Pflanze darbietet, schließen sich genau an diejenigen der Zellen selbst an; denn es kommt Cellulose nie als Zelleninhalt vor, sondern immer nur entweder als ursprüngliche Membran oder als deren secundäre Verdickungsmasse. Zum näheren Verständniß müssen wir auf die Entstehung, Vergrößerung und sonstige Gestalt-Metamorphose der Pflanzenzellen zurückgehen. Nach allen Beobachtungen scheint der Bildung der Cellulose-Membran, überhaupt der deutlich ausgebildeten Zelle, der Primordialschlauch mit dem Zellenkern vorauszugehen. Immer aber entstehen neue Zellen erst im Anschluß an bereits vorhandene Mutterzellen. Der Primordialschlauch, von Hugo Mohl entdeckt, ist diejenige in allen noch jungen oder wenigstens noch lebensthätigen Zellen nachweisbare innerste Zellmembran, welche durch ihren Stickstoffgehalt und die von der Cellulose-Membran abweichenden Reactionen (gelbe Färbung durch Jod, Unlöslichkeit in Schwefelsäure) ausgezeichnet, und daran zu erkennen ist, daß sie sich von der Cellulosewand, mit welcher sie überkleidet ist, durch Alkohol oder andere zusammenziehend wirkende Flüssigkeiten abtrennt, indem sie sich mit allen festen Stoffen, welche innerhalb der Zelle enthalten sind,

zusammenschnürt. Der Zellenkern (Cytoblast), von Robert Brown entdeckt, von Schleiden zuerst in seiner umfassenden Bedeutung gewürdigt, ist ein durch Stickstoffgehalt ausgezeichneter, der Gestalt nach ungefähr linsenförmiger kleiner Körper, nahe der inneren Zellwand anliegend und mit dem Primordialschlauch vereinigt, in seiner innern Substanz mit einem oder mehreren Körnchen, den Kernkörperchen, versehen, und in allen Zellen, mit Ausnahme derjenigen bei niederen Pflanzen, vorhanden.

Die Bildung oder Vermehrung der Zellen geht entweder von einer Theilung des Primordialschlauches (Protoplasmamasse) in einer Mutterzelle aus, oder sie geschieht unabhängig davon, d. h. frei im Innern einer Zelle, oder durch Ausbauchung und Abschnürung, bei niedrigeren Pflanzen auch wohl durch sogenannte Copulation. Die Abschnürung findet häufig statt bei der Vermehrung der Pilze, z. B. des Hefepilzes; die sogenannte freie Zellenbildung kommt vor bei der Entstehung der ersten Zellen im Embryosack und dem Pollenschlauche der Phanerogamen, bei den Sporen der Pilze, Flechten und Algen. Die gewöhnliche Art der Zellenvermehrung ist die zuerst genannte, also durch Theilung. Als Beispiel einer solchen Zelltheilung, die übrigens auch wieder in verschiedener Weise stattfinden kann, möge die bei der Conferva glomerata von Mitscherlich und Mohl beobachtete dienen. An der Stelle, wo sich die Scheidewand bildet, wächst aus der Protoplasmamasse eine ringförmige Falte hervor, welche sich allmälig verengt, und den Zellinhalt immer mehr zusammenschnürt. Zugleich setzt sich auf der ganzen äußern Fläche des Protoplasmas eine Cellulosemembran ab, welche, so weit sie zwischen der äußern Fläche des Protoplasmas und der innern Fläche der sich theilenden Zelle verläuft, den secundären Schichten der letzteren als deren jüngste und innerste sich anreiht. An der Stelle, wo die Protoplasmamasse sich einfaltet, setzt sich die Cellulosehaut in die Duplicatur der Falte fort, und bildet so eine aus einer doppelten Membran bestehende ringförmige, dünne, unvollständige Scheidewand. Diese ringförmige Falte und die in ihr liegende Cellulose-Membran ziehen sich immer mehr zusammen, bis die Oeffnung in der Mitte verschwindet, der Zelleninhalt und das Protoplasma in zwei Theile abgeschnürt sind, und die Cellulose-Membran als vollständige (doppelte) Scheidewand auftritt. In ähnlicher Weise nun geht auch die Vermehrung der Zellen des sich neubildenden Holzes der Bäume, des Urgewebes (früher sogenannten Cambiums), vor sich, und zwar so, daß die Richtung und sonstige Art und Weise der Theilung zugleich maßgebend wird für die Anlage zu der späteren Gestalt der Zelle und für das Ineinandergreifen der Zellen zu einem zusammenhängenden Gewebe, indem z. B. bei den langgestreckten jungen Holzzellen, welche als Mutterzellen fungiren, ebenso wie bei der kurzen wagerechten Markstrahlzelle, eine senkrechte Theilung erfolgt; die junge Holzzelle ist daher von ihrem Entstehen an langgestreckt in paralleler Richtung mit der Axe, ebenso wie die junge Markstrahlzelle verkürzt und von dem Mark nach der Peripherie des Stammes hin gerichtet. Die Tochterzellen, welche aus

der Theilung der Mutterzellen des Urgewebes entstehen, werden selbst wieder zu neuen Mutterzellen, und so bleiben zuletzt nach vollendeter Theilung an der Peripherieseite des Urgewebes die Bast- und Rindenparenchymzellen, in der Anlehnung an den früheren Splint die neuen Holz- und Markstrahlzellen. Zwischen letzteren entstehen durch überwiegende Entwickelung einzelner Zellenreihen die Gefäße.

Fertige Zellen haben immer eine selbstständige allseitige Begrenzung, so daß also da, wo sich zwei oder mehrere Zellen berühren, keine gemeinschaftlichen Scheidewände vorkommen, sondern jede Grenzwand eine doppelte ist, und alle Zellen eines Zellgewebes vollständiger Isolirung fähig sind.

Daß die Kugelgestalt die allen Zellen ursprünglich zu Grunde liegende sein sollte, ist eine Annahme, welche selbst für die frei in einer Flüssigkeit sich entwickelnden Zellen nur in so weit zutrifft, als es sich um die ersten Rudimente handelt; in ihrer weiteren Entwickelung bieten dieselben alle Uebergänge von der Kugelgestalt bis zu dem fadenförmigen Schlauche dar. In manchen Fällen und für gewisse Gestaltungsverhältnisse lassen sich die bedingenden Ursachen nachweisen, wodurch bestimmte Zellenformen hervorgebracht werden: es ist dies namentlich im Zellgewebe der Fall, indem hier z. B. der gegenseitige Druck aus der rundlichen die ebene Begrenzung, also aus der kugeligen oder elliptischen Form die polyedrische hervorbringt; im Allgemeinen aber unterliegt die Gestalt der einzelnen Zelle ebenso wie der ganzen Pflanze denselben höheren Normen, nach welchen der Organismus das Ganze und seine Theile beherrscht.

So lange die junge Zelle noch dünnwandig ist, kann sie sich vermöge der Elasticität der Cellulose, der Ausdehnung ihres Inhaltes folgend, vergrößern. Indem dies geschieht, bleibt die Protoplasmamasse dicht an die innere Fläche der Cellulosewand angeschmiegt, diese gewissermaßen vor sich herdrängend und sie durch fortgesetzte Aussonderung von Cellulosesubstanz ernährend, bis der weiteren Ausdehnung durch die Beschränktheit des Raumes Grenzen gezogen sind; worauf die Zellwand bis zum Abschluß der Lebensvorgänge im Innern der Zelle entweder keine weiteren Veränderungen erleidet, oder die Ablagerung der Cellulose auf der inneren Fläche fortdauert, die Zellwand also verdickt wird. Diese Verdickung der Zellwände kann sowohl continuirlich als periodisch geschehen, so daß darnach die verdickte Wand entweder gleichartig oder aus abwechselnden Schichten zusammengesetzt erscheint. Unter dem Einflusse des Saftaustausches mit den benachbarten Zellen geschieht es gewöhnlich, daß die Zellwand sich nicht an ihrer ganzen Fläche verdickt, sondern in schmalen spiraligen Linien oder Streifen, in einzelnen Ringen, oder mit Reihen von bald runden, bald spaltförmigen Unterbrechungen. Hieraus geht die große Mannigfaltigkeit von Zellen oder (wenn sie der Form nach langgestreckt sind) Gefäßen hervor, welche man S p i r a l z e l l e n, S p i r a l g e f ä ß e, R i n g g e f ä ß e, T r e p p e n g ä n g e, p o r ö s e Z e l l e n, p u n k t i r t e Z e l l e n u. s. w. nennt.

§. 139. Das c h e m i s c h e V e r h a l t e n der C e l l u l o s e ist den in

der Pflanze vorhandenen Einwirkungen gegenüber ein fast indifferentes, so daß nur in besonderen Fällen die Cellulosewand später wieder chemisch verändert oder wohl gar aufgelöst wird, wenigstens so lange sie noch unter den normalen Vitalitätseinflüssen steht.

Von den Verbindungen, welche die Cellulose mit andern Stoffen eingeht, ohne dabei selbst zersetzt zu werden, sind uns hauptsächlich nur solche bekannt, welche beim Anbeizen der Pflanzenfasern zum Zwecke des Färbens oder beim Färben selbst sich bilden. Aber auch von diesen Verbindungen wissen wir weiter Nichts, als ihr Vorhandensein in den gefärbten Pflanzenfasern; bei vielen derselben ist kaum sicher zu bestimmen, ob die betreffenden Stoffe chemisch mit der Cellulose vereinigt sind, oder nur durch Adhäsion darauf fixirt, und bei denen, wo eine wirkliche chemische Verbindung anzunehmen ist, fehlt es an dem eigentlich entscheidenden Nachweis des Gewichtsverhältnisses, welches einer bestimmten Proportion entspricht. Es sind verschiedene unlösliche Basen und basische Salze, welche einer solchen Vereinigung mit der Pflanzenfaser fähig sind. Für Färbereizwecke dienen besonders Thonerde, Eisenoxyd, Zinnoxyd, Chromoxyd, auch wohl Kupferoxyd und Bleioxyd, indem die von allen fremden Beimengungen möglichst befreite Pflanzenfaser mit Auflösungen dieser Oxyde in Berührung gebracht wird, wodurch das Oxyd selbst oder ein basisches Salz desselben sich mit der Cellulose vereinigt, während die mit dem Oxyd verbundene Säure oder ein Theil derselben ausgeschieden und darnach durch Wasser weggespült wird. Taucht man ein Stück reine Leinwand in eine Auflösung von essigsaurem Aluminium, so bemerkt man sogleich nach dem Herausziehen den Essigsäuregeruch; und läßt man darauf das Zeug an der Luft trocknen, so findet man dasselbe nachher mit einer gewissen Menge von Thonerde verbunden, welche so fest daran haftet, daß sie nur durch stärkere Säuren herausgezogen werden kann.

Wenn sich stärkere Säuren mit der Cellulose verbinden, so geschieht es immer nur unter gleichzeitiger Zersetzung der letzteren. Besonders interessant sind die Produkte der Einwirkung von Schwefelsäure auf Cellulose. Die erste Wirkung concentrirter Schwefelsäure auf die Pflanzenfaser giebt sich dadurch zu erkennen, daß diese eine aufgequollene gelatinöse Beschaffenheit annimmt; hierauf beruht die Darstellung des sogenannten Pergamentpapiers, welches erhalten wird, indem man Papier eine bis zwei Minuten in eine Mischung von 1 Vol. Schwefelsäure und $^1/_2$ Volum Wasser taucht, dann herausnimmt und rasch mit Wasser vollständig auswäscht. Das so erhaltene vegetabilische Pergament stellt eine im Aeußern und auch in seinen physikalischen Eigenschaften der thierischen Blase ähnliche Masse dar. Beim Trocknen schrumpft es zu einer durchscheinenden Masse zusammen, welche in Wasser weich wird, ohne dabei aufzuquellen oder wesentlich an Festigkeit zu verlieren. Es wird jetzt vielfach statt der thierischen Blase angewandt, z. B. zum Zubinden von Gläsern 2c., und hat außer seiner größeren Billigkeit vor der Blase den Vorzug, daß es nicht fault und nicht von Motten angegriffen wird. Seiner endosmotischen Wirkungen wegen wird es auch zweckmäßig

als Dialysator verwandt. — Während bei dem Pergamentpapier durch die nur kurze Zeit andauernde Einwirkung der Schwefelsäure nur die Oberfläche in eine aufquellende Masse verwandelt ist, quillt bei längerer Einwirkung der Säure die ganze Masse zu einer gallertartigen Mischung auf, die sich allmälig in einen klaren Syrup verwandelt. Wird dieser mit Wasser vermischt, so scheidet sich eine weiße, flockig gelatinöse Masse ab, das sogenannte Amyloïd, ein Körper, der in Wasser aufquillt, ohne sich zu lösen, und der von Jodlösung ähnlich wie Stärke blau gefärbt wird. In diesem Verhalten haben wir diejenige charakteristische Reaction, durch welche die Cellulose von allen andern organischen Membranen oder festem Zelleninhalte sicher unterschieden werden kann. Nicht nur concentrirte, sondern auch noch die mit der Hälfte ihres Gewichtes Wasser verdünnte Schwefelsäure kann die Cellulose zu dieser Reaction gegen Jod befähigen. Eine solche schwächere Säure (von etwa 1,54 spec. Gew.) hat vor der concentrirten den Vorzug, daß sie, ohne die erwähnte Reaction zu beeinträchtigen, die Form der Zellwand unverändert läßt, oder wenigstens nur ein geringes und verzögertes Aufquellen der Cellulose bewirkt, welches der mikroskopischen Untersuchung über die Form und Structur der Zelle keinen Abbruch thut. Uebrigens ist bei mikroskopischen Untersuchungen, durch welche mittelst dieser Reaction die Gegenwart von Cellulose constatirt werden soll, eine bald stärkere bald minder starke Schwefelsäure in Anwendung zu bringen, da die Cellulose in sehr verschiedenen Modificationen auftritt, deren eines, allerdings seltenes, Extrem schon ohne vorherige oder gleichzeitige Behandlung mit Schwefelsäure durch Jod blau gefärbt wird, das andere erst nach längerer Einwirkung concentrirter Säure. Man darf sich daher bei solchen Untersuchungen nicht zu übereilten Schlüssen verleiten lassen, bevor das Reagens abwechselnd in der einen oder der anderen Weise in Anwendung gekommen ist.

Auch muß man sich vor Irrthum hüten, welcher dadurch bedingt ist, daß die Cellulose sich durch andere Stoffe, von welchen sie imprägnirt ist, der Reaction ganz oder theilweise entzieht. Diese Stoffe können häufig, wie z. B. in den Verdickungsschichten des Holzes, nicht anders als durch zerstörende Mittel entfernt werden, von welchen die Cellulose selbst nicht afficirt wird.

Bei längerer Einwirkung von Schwefelsäure auf Cellulose entsteht Holzschwefelsäure, eine Säure von unbestimmter Zusammensetzung, die weder selbst krystallisirbar ist, noch krystallisirende Salze bildet, und mit Wasser erhitzt in Schwefelsäure und Dextrin zerfällt.

Dauert die Einwirkung der Schwefelsäure auf Cellulose fort, bis diese aufgelöst ist, so findet man nach Entfernung der Schwefelsäure durch kohlensaures Baryum in der Flüssigkeit Dextrin aufgelöst. Diese Umwandlung findet statt, ohne daß sich gefärbte Produkte bilden, sofern die Cellulose vollkommen rein war, und keine erhöhte Temperatur einwirkte. Beim längeren Kochen der Lösung dieses sogenannten Holzdextrins wird dasselbe in Zucker umgewandelt. Die Schwärzung von Holz und

anderen Pflanzentheilen durch concentrirte Schwefelsäure wird durch andere Stoffe bedingt, von welchen die Cellulose begleitet ist.

Der Schwefelsäure durchaus ähnlich, nur milder, wirkt eine concentrirte Lösung von Chlorzink, welches überhaupt, was die katalytisch zersetzende Einwirkung auf andere organische Stoffe betrifft, sich der Schwefelsäure mehr anschließt, obschon es derselben in seinen allgemeinen chemischen Eigenschaften sehr entfernt steht. In erhitzter concentrirter Chlorzinklösung quillt Cellulose sofort auf und verflüssigt sich alsbald, ohne geschwärzt zu werden. Bei gewöhnlicher Temperatur dehnt sich die Einwirkung nur bis zu einem geringen Aufquellen aus, und unter dieser Einwirkung des Chlorzinks wird die Cellulose durch Jod schön blau gefärbt. Hierauf gründet sich das von Schulze empfohlene Reagens auf Cellulose, welches man bereitet, indem man Zink in wässeriger Salzsäure löst, die Auflösung in Berührung mit metallischem Zink abdampft, bis sie schwach syrupsconsistent ist, sie darauf von dem Zink abgießt, und die Abdampfung fortsetzt, bis die Auflösung die Consistenz eines dicken Syrups erreicht hat; in diesem wird so viel Jodkalium aufgelöst, als er aufzunehmen vermag, und dann Jod hinzugefügt, von welchem sich überhaupt nur wenig, aber um so mehr in dem Gemische löst, je mehr Jodkalium dasselbe enthält. Ein solches Chlorzink-Jodkalium-Jod-Gemisch hat vor Schwefelsäure und Jod den Vorzug, daß es sofort angewandt werden kann und wenigstens sicherer wirkt als jene.

Ueber die Wirkung anderer Säuren auf Cellulose wissen wir noch wenig. Die stärksten organischen Säuren verhalten sich selbst in der Wärme indifferent dagegen. Was die unorganischen Säuren betrifft, so sind die stärkeren in ihrem Verhalten zur Cellulose der Schwefelsäure ähnlich, stehen ihr aber an Energie weit nach. Am besten läßt sich die Einwirkung an gereinigter Flachsfaser oder Baumwolle beobachten: mit wässeriger Salzsäure erwärmt zerfallen die Zellen in Stücke, und zerfasern sich zugleich der Länge nach; zu vollständiger Auflösung ist aber ein lange fortgesetztes Kochen mit starker Salzsäure erforderlich.

Salpetersäure, die Oxyde des Chlors, Chromsäure und andere Säuren, welche leicht Sauerstoff abgeben, wirken zugleich oxydirend, und erzeugen daher besondere Produkte, welche aber bis jetzt wenig untersucht sind. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht, in der Wärme nur sehr schwach auf Cellulose. In erhitzter Salpetersäure von 1,3 bis 1,4 spec. Gew. zerfasert reiner Flachs, indem sich durch Entwickelung von salpetriger Säure eine stattfindende Oxydation zu erkennen giebt. Werden die Fasern mit destillirtem Wasser ausgewaschen und darauf mit Ammoniak behandelt, so löst sich ein Theil auf, und wird aus dieser Auflösung durch Säuren in Flocken gefällt; der in Ammoniak ungelöst gebliebene Theil zeigt noch die Zusammensetzung der Cellulose und auch deren Reaction.

Das beste Lösungsmittel ist das von Schweizer zuerst empfohlene Cuprammonium oder Kupferoxyd-Ammoniak (bereitet durch Auflösen von Kupferhydroxyd in Ammoniak). Die Cellulose löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in dieser Flüssigkeit, besonders rasch Baumwolle;

dieselbe quillt zuerst gallertartig auf und bildet alsbald eine fast klare blaue Lösung, welche mit Wasser verdünnt sich filtriren läßt. Salzsäure fällt aus dem Filtrat einen voluminösen weißen Niederschlag von der Zusammensetzung der Cellulose, der bei 100° zu einer hornartigen durchscheinenden spröden Masse eintrocknet. Wurde der Niederschlag vor dem Trocknen mit Alkohol gewaschen, so bildet er eine weiße pulverige Masse. Wird Papier nur einen Augenblick in eine solche Lösung getaucht, dann durch Walzen geebnet und getrocknet, so wird es für Wasser undurchdringlich und weicht auch in siedendem Wasser nicht auf. Durch Zusammenpressen von mehreren in die Lösung getauchten Papierblättern lassen sich Tafeln von großer Festigkeit herstellen. Seide löst sich in der genannten Flüssigkeit noch schneller als Baumwolle, Wolle nur beim Erwärmen vollständig; Stärke quillt auch ohne sich zu lösen; Inulin löst sich sehr leicht.

§. 140. Von großem Interesse sind die durch Einwirkung concentrirter Salpetersäure und eines Gemisches derselben mit Schwefelsäure hervorgebrachten Zersetzungsprodukte der Cellulose. Pelouze stellte zuerst ein solches Präparat her, welches er für identisch mit dem von Braconnot entdeckten, durch Behandlung von Stärke mit Salpetersäure erhaltenen Xyloïdin (s. später bei Stärke) hielt, und welches sich durch Leichtverbrennlichkeit auszeichnete. Zu einer Entdeckung von weittragenderer Bedeutung wurde der Gegenstand, als Schönbein im Jahre 1846 verkündete, es sei ihm gelungen, aus der Baumwolle ein explosives Präparat zu bereiten, wodurch das Schießpulver vollständig ersetzt, und in gewissen Beziehungen sogar übertroffen würde. In Folge dieser Bekanntmachung wurde alsbald von mehreren Chemikern jene sogenannte Schießbaumwolle (auch Pyroxylin) nachentdeckt, und ihre Darstellung gelangte zu allgemeiner Kenntniß. Als die beste Art der Bereitung des Präparates, wenn es auf die explosiven Eigenschaften desselben ankommt, bewährte sich die Behandlung gereinigter Baumwolle mit einem Gemische von 1 Volum concentrirter Schwefelsäure mit 2 Vol. rauchender Salpetersäure; nachdem die Baumwolle 5 Minuten in dem erkalteten Säuregemisch gelegen hat, wird sie bis zur Entfernung aller Säuren mit Wasser ausgewaschen und bei 90° C. getrocknet. Höhere Temperatur darf wegen der Gefahr der Selbstentzündung nicht angewandt werden. Ganz ähnliche Präparate liefern auch andere Formen der Cellulose, vor welchen jedoch die Baumwolle wegen ihrer Gleichartigkeit in der Structur, wegen der Dünnwandigkeit und Reinheit den Vorzug hat. In dem äußeren Habitus, selbst so weit er mikroskopisch zu erkennen ist, erleidet die Cellulose bei der Umwandlung in Pyroxylin keine wesentliche Veränderung, die Jodreaction verschwindet aber, und das Gewicht vermehrt sich um ungefähr $^2/_3$. Die Zusammensetzung ist je nach der Bereitung etwas verschieden; im Allgemeinen ist aber die Schießbaumwolle als Trinitrocellulose anzusehen, also als Cellulose, in der drei Wasserstoffatome durch ebensoviele Moleküle NO_2 ersetzt sind, so daß die Formel danach sein würde $C_6\,H_7\,(O\,.\,NO_2)^3\,O_2$. Hieraus berechnet sich, daß 100 Gewichtstheile Baumwolle ungefähr

180 Theile Pyroxylin liefern müssen. Die explosiven Wirkungen der im abgesperrten Raume entzündeten Schießbaumwolle beruhen ebenso wie diejenigen des Schießpulvers darauf, daß aus der festen Verbindung gasförmige Zersetzungsprodukte werden. Sie verbrennt ohne Rückstand, und liefert Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasser und Stickstoffoxyd.

Eine etwas modificirte, obschon dem gewöhnlichen Pyroxylin sehr ähnliche Schießbaumwolle, welche sich von jenem hauptsächlich durch geringere Explodirbarkeit und durch Löslichkeit in alkoholhaltigem Aether auszeichnet, erhält man, wenn die Baumwolle in ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und pulverisirtem Salpeter getaucht wird. Sie muß, wenn man ein nicht lösliches Präparat erhalten will, vorher bei 100° scharf getrocknet sein, und bleibt in dem Gemische von 20 Theilen feingeriebenem Salpeter und 31 Theilen concentrirter Schwefelsäure 24 Stunden liegen, wird dann mit Wasser ausgewaschen, und bei der letzten Auswaschung durch Zusatz von etwas Baryt von dem letzten Säurerest vollständig befreit. Die Auflösung dieser Schießbaumwolle, die hauptsächlich aus Dinitrocellulose zu bestehen scheint, in Schwefeläther heißt wegen ihrer leimenden oder klebenden Eigenschaften Collodium. Dasselbe hat, wenn man auf 1 Theil trockner Schießbaumwolle (Collodiumwolle) 25 Theile Schwefeläther anwendet, einen solchen Grad von dicklicher Consistenz, daß es in Gestalt eines dünnen Breies auf feste Oberflächen, z. B. eine Stelle der Oberhaut des menschlichen Körpers, aufgestrichen werden kann, und diese nach dem Verdunsten des Aethers als ein fest adhärirendes dünnes Häutchen, welches der Einwirkung des Wassers Widerstand leistet, überkleidet. Außer der Anwendung zu chirurgischen Zwecken hat das Collodium besonders in der Photographie ausgedehnte Verwendung gefunden.

Ueber die Einwirkung des Chlors auf Cellulose sind wir noch nicht befriedigend unterrichtet, obschon die genaue Kenntniß dieses Verhaltens schon um der Theorie des Bleichprocesses willen von Wichtigkeit sein würde. Man weiß nur im Allgemeinen, daß die Pflanzenfaser durch längere Zeit fortgesetzte wässerige Berührung mit Chlor mürbe und zuletzt ganz zerstört wird. Daß diese zerstörende Wirkung des Chlors nicht nur auf der gleichzeitigen Entstehung von Chlorwasserstoffsäure beruht, wird durch die unterchlorigsauren Alkalien erwiesen, von welchen selbst bei Gegenwart überschüssigen Alkalis die Pflanzenfaser gleichfalls stark angegriffen wird, wobei sich Kohlensäure bildet. Aehnlich dem Chlor, nur viel milder, wirkt auch die Luft, besonders durch das Sonnenlicht unterstützt, und bei Gegenwart von Wasser. Das Bleichen des Flachses und anderer Gewebstoffe, welche hauptsächlich aus Cellulose bestehen, muß mit der Vorsicht geschehen, daß die Einwirkung des Bleichmittels, sei dasselbe Chlor oder ein Chlorpräparat, oder die Atmosphärilien, aufhört, sobald der begleitende organische Farbstoff zerstört ist. Es muß daher auch namentlich zuletzt der kleinste Rest zurückgebliebenen Chlors entfernt werden, wozu u. A. unterschwefligsaure Salze dienen können (sogenanntes „Antichlor").

§. 141. Von wässerigen Alkalien wird die Cellulose nur in geringem

Grade afficirt, weshalb bei Zeugen, in welchen Pflanzenfaser mit Seide oder Wolle zusammengewebt ist, jene leicht erkannt werden kann, wenn man das Gewebe mit ätzender Kali- oder Natron-Lauge kocht: die thierische Substanz löst sich darin alsbald auf, während Baumwolle oder Leinen ungelöst bleiben. So hat man auch zuerst im Thierorganismus Cellulose entdeckt, indem man die nach dem Behandeln der betreffenden Thiersubstanzen mit ätzenden Alkalien ungelöst gebliebenen Reste der Cellulose-Reaction unterwarf. Durch längere Zeit fortgesetztes Erhitzen mit Alkali-Lösungen erlangt die Cellulose die Eigenschaft, von Jod blau gefärbt zu werden. Wird dagegen Cellulose mit Kalihydrat stärker erhitzt, so bilden sich bei 220° Oxalsäure, Ameisensäure und Kohlensäure; beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Oxalsäure. Letztere Säure wird jetzt im Großen fast nur noch durch Schmelzen von Sägespänen mit einem Gemische von Kali- und Natronhydrat dargestellt.

Eine höchst interessante, von Mitscherlich zuerst beobachtete Zersetzung durch eigenthümliche Ferment-Einwirkung erleidet die Cellulose, wenn sie mit wässerigen Gemischen in Berührung kommt, worin eine Art Fäulniß stattfindet. Ein wirksames Gemisch dieser Art erhält man u. A., wenn man Stücke halbverfaulter und frischer Kartoffeln, mit Wasser übergossen, bei gewöhnlicher Temperatur so lange stehen läßt, bis die Zellen der frischen Stücke anfangen sich leicht abzulösen. Frische Kartoffelscheiben in die abfiltrirte Flüssigkeit gelegt, zersetzen sich alsbald in ähnlicher Weise, während sie in reinem Wasser liegend bis zum Beginn dieser Fäulniß viel längere Zeit gebraucht hätten. Das eigentlich wirksame Agens in der Flüssigkeit scheinen die mikroskopischen Organismen, die Vibrionen, zu sein, welche so häufig in Begleitung fäulnißartiger Vorgänge auftreten. Daß vorzugsweise die Cellulose dabei afficirt wird, erkennt man an dem Auseinanderfallen der Zellen und dem nachherigen Verschwinden der Zellwände, während die Stärkekörnchen der Kartoffel unversehrt bleiben. Daß dieser Fäulnißproceß auch bei der Kartoffelkrankheit eine wesentliche Rolle spielt, ist wohl anzunehmen. — Wir dürfen hierbei auch wohl desjenigen Kränkelns und Absterbens der Pflanzen gedenken, welches von den Wurzeln ausgeht, indem diese sich, wie es in dem des Drainirens bedürftigen Boden der Fall ist, unter dem Einflusse stagnirender Nässe befinden. Ob das von der Wurzelspitze ausgehende und nach den übrigen Theilen der Wurzelfasern sich ausdehnende Absterben der Zellen auf einer Fäulniß der Cellulose beruht, möchte eine allzugewagte Behauptung sein, als daß sie auch nur als Hypothese ausgesprochen werden dürfte.

§. 142. Die Cellulose in technischer Beziehung. Als textiles Material, d. h. zum Spinnen und Weben, eignet sich ein Pflanzentheil, wenn er aus Zellen von langgestreckter Form und gleichartiger, dabei aber auch nicht zu dünner Wandung besteht. Die Isolirung dieser Zellen untereinander, desgleichen vom benachbarten Zellgewebe und ihre Reinigung sind die zu den meisten technischen Nutzungszwecken unerläßlichen Vorbereitungsoperationen. Unter der großen Zahl von Pflanzen, welche sich durch Zellen von der angegebenen Beschaffenheit

und durch Isolirbarkeit derselben auszeichnen, haben verhältnißmäßig nur wenige eine solche Bevorzugung gefunden, daß sie als eigentliche Gespinnst- und Gewebe-Pflanzen gelten können. Unter den einheimischen ist der Flachs die wichtigste; ihm zur Seite steht der Hanf; von minderer Bedeutung ist und nur in roher Form verwendet wird der Bast mancher perennirender Gewächse und Bäume, besonders der Linden. Aber auch andere einheimische Pflanzen enthalten textile Fasern, z. B. die Nessel, welche daher vielfach zu diesem Zwecke benutzt worden ist. Von den aus dem Auslande bezogenen Gewebsmaterialien vegetabilischen Ursprungs hat die Baumwolle die überwiegendste Bedeutung. Außerdem verdienen Erwähnung der Manillahanf, von der auf den Philippinischen Inseln angebauten Musa troglodytarum stammend; der Neuseeländische Flachs von Phormium tenax; das chinesische Gras (Grass-Cloth); die Fasern von Urtica nivea und heterophylla, und der Jutehanf von Corchorus capsularis, einer nicht zu den Gräsern, sondern zur Familie der Tiliaceen gehörenden Pflanze.

§. 143. Der Flachs besteht aus den Bastfasern der Leinpflanze (Linum usitatissimum und anderer Species, z. B. L. perenne, L. multicaule, L. tartaricum). Sein Gebrauch zu gewebten Zeugen reicht bis ins höchste Alterthum zurück, wenigstens auf mehr als 3000 Jahre, da die Einhüllungen der ägyptischen Mumien aus Leinwand bestehen, von welcher sowohl grobe als auch die feinstgewebten Repräsentanten vorliegen. — Zum Verständniß der Hülfsmittel, welche bei der Verarbeitung des Flachses in Anwendung kommen, ist die Kenntniß der anatomischen Verhältnisse sehr bedeutungsvoll. Die langgestreckten Zellen, welche den Bast bilden, sind zu je 15 bis 30 bündelweise vereinigt, und diese Bündel liegen in der Längserstreckung des Stengels zwischen dessen Rinde und dem Holzkörper, getrennt von letzterem durch das Cambium oder die leicht zerreißbare Schicht dünnwandiger Zellen, welche in der Entwickelung zu Holzzellen begriffen sind. Ebenso sind sie auch seitlich von einander, und nach der Rinde zu von dieser durch dünnwandige saftführende Zellen getrennt. Die verschiedenen Bündel verlaufen aber nicht durchaus parallel, sondern berühren sich abwechselnd und entfernen sich von einander, so daß daraus eine Art maschiges Netzwerk entsteht. Von den benachbarten Zellen sind diejenigen der Cambialschicht am leichtesten zerreißbar; daher wird beim Lostrennen der Rinde vom Holze der Bast von diesem zugleich mit abgerissen. Die einzelnen Fasern (Zellen) in jedem Bastbündel sind in der Dicke bis auf mehr als das Dreifache von einander verschieden; ihr Durchmesser beträgt durchschnittlich etwa $^1/_{100}$ Par. Linie. Die Länge der Fasern ist sehr bedeutend im Verhältniß zum Durchmesser, so daß jede einzelne Zelle durch einen großen Theil des Stengels nach dessen Längsrichtung hindurchreicht. An den Enden sind sie zugespitzt, von da nach der Mitte zu findet aber nur ein allmäliges Anschwellen statt, weshalb eine Bastfaser auf dem größten Theil ihrer Länge keine konische, sondern eine cylindrische Form unter dem Mikroskope darbietet. Durch den Druck, den die benachbarten Bastzellen während ihres Wachsthums seitlich auf einander ausüben,

geht die ursprüngliche Abrundung der Oberfläche verloren, und es erscheinen daher die Umrisse auf dem Querschnitt nicht kreisförmig, sondern mehr polygonal. Auf dem Querschnitte erkennt man zugleich deutlicher als bei einer ihrer Länge nach mikroskopisch betrachteten Bastfaser die relativ stark verdickte Beschaffenheit der Wandungen und den auf diese Weise scharf hervortretenden Gegensatz zwischen dem Lumen der Zelle und ihrem Umfange: ersterer bietet im Querschnitte eine ellipsoidische, dem Umfange der Zelle ungefähr parallele Begrenzung dar. Die Wandungen lassen ähnlich wie bei den Holzzellen erkennen, daß ihre Verdickung nicht continuirlich, sondern durch periodische (schichtenweise) Ablagerung von Cellulosesubstanz auf der innern Fläche der Zellwand stattgefunden habe. Diese Schichten hängen jedoch unter einander so fest zusammen, daß sie in Bezug auf die Festigkeits-Verhältnisse der Flachsfaser als ein Continuum angesehen werden können, und mechanische Zerstörungen oder chemische Auflösung immer nach andern Richtungen stattfinden. Das mechanische Verhalten der Flachsfaser im Allgemeinen, besonders insofern davon die Eigenschaften des Flachses abhängig sind, welche bei seiner technischen Verarbeitung und praktischen Benutzung wesentlich in Betracht kommen, würde sich im Gegensatze zu den andern vegetabilischen Gewebsmaterialien und auch wo es sich um Vergleichung verschiedener Flachssorten handelt, von jenen Gestaltungs- und Dimensionsverhältnissen vollständig ableiten lassen, wenn nicht ein Moment dabei noch wesentlich mitbestimmend wäre, welches mehr den chemischen Charakter der Cellulose betrifft, der verschiedene Grad nämlich, in welchem die Cellulosesubstanz den erweichenden und auflösenden Einwirkungen von Säuren &c. zu widerstehen fähig ist, und welchen man am besten an den ungleichen Concentrationen von Chlorzinklösung oder Schwefelsäurelösung erkennt, die zur Hervorrufung der Jodreaction erforderlich sind, nachdem alle fremdartige Substanz entfernt war. Es ist also recht wohl denkbar, daß bei gleichem Durchmesser und gleicher Dicke der Wandungen zweier Bastzellen ihre Festigkeit, Elasticität und Dauerhaftigkeit doch große Verschiedenheiten darbieten, und daß beim Flachse Boden, Düngung, Klima, Stärke der Aussaat, Grad der Reife, überhaupt die Culturbedingungen an der Hervorbringung eines bestimmten Grades jener chemischen Modificirung der Cellulose und des hiervon abhängigen technischen Werthes wesentlich betheiligt seien.

Im Anhange zur Cellulose wird noch von einem besondern an der Verdickung der Zellwände betheiligten Stoffe, dem Lignin, die Rede sein. Während die Menge desselben bei eigentlichen holzartigen Pflanzengebilden verhältnißmäßig sehr groß ist, zeichnet sich die Flachsfaser durch einen geringen Ligningehalt aus, und hierin mag zum nicht geringen Theile ihr physikalisches Verhalten und der darauf begründete technische Werth der von den Pflanzen gelieferten Gespinnstmaterialien überhaupt, im Gegensatze zu der eigentlichen Holzfaser, zu suchen sein.

Was die Cultur der Leinpflanze betrifft, so lassen sich die aus der landwirthschaftlichen Praxis darüber entnommenen Erfahrungen einigermaßen pflanzenphysiologisch und chemisch motiviren. Der chemischen Zu-

sammensetzung nach gehört der Flachs zu denjenigen Culturgewächsen, welche sich durch einen großen Gehalt an Stickstoff, Alkalien und Phosphorsäure, also gerade an solchen Stoffen auszeichnen, die dem Boden entzogen werden, und deren Menge im Boden vorzugsweise den Maßstab für dessen Fruchtbarkeit abgiebt. An mineralischen Bestandtheilen entzieht eine mittlere Flachsernte (3500 Kilogramm trockene ungeröstete Stengel) der Bodenfläche einer Hektare durch Samen, Stengel und Wurzeln mindestens 200 Kilogramm, wovon etwa 40 Kilogramm auf Phosphorsäure und 75 auf Kali zu rechnen sind. Der Stickstoffgehalt einer Ernte von der genannten Bodenfläche beträgt mindestens 50 Kilogramm. Stehen diese Zahlen auch denen mancher anderen, durch mindere Ansprüche an den Boden ausgezeichneten Culturgewächse nach, so ist der Flachs doch als eine in Bezug auf die Düngkraft des Bodens anspruchsvolle und dieselbe stark auszehrende Pflanze zu bezeichnen, da er seine Nahrungsstoffe in mehr präparirter, d. i. löslicher Form verlangt, und dem Boden Nichts zurückläßt. Sein geschlossener Stand, das Bedürfniß der Wurzeln, nach der Tiefe zu gehen, und die feine Beschaffenheit der von der Pfahlwurzel auslaufenden Saugwurzeln weisen darauf hin, daß der Boden von mürber, tiefgelockerter Beschaffenheit sein muß. Die zarte saftige Beschaffenheit der Stengel- und Blattorgane deutet auf reichliche Verdunstung und dem entsprechend auf das Bedürfniß der Pflanze nach mehr feuchter als trockener Lage des Bodens. Stengel von größerer Länge und geringer Verästelung sind zur Erzielung eines guten Gespinnst-Flachses nothwendig, und darum ist ein entsprechend und gleichmäßig dichter Stand der Pflanzen unerläßliche Bedingung der Erzielung eines Flachses von guter Qualität.

Die Darstellung der Flachsfaser aus der reifen Leinpflanze beruht auf der Anwendung mechanischer und chemischer Mittel, bei welchen es sich eben nur um die Isolirung der Bastzellen von den übrigen Theilen der Pflanze handelt, ohne daß dieselben dabei selbst eine mechanische oder chemische Veränderung erleiden dürfen. Der chemische Theil jener Einwirkungen erinnert an die Wirkungen des oben beschriebenen Macerationsverfahrens, nämlich der Behandlung von Pflanzentheilen mit oxydirenden Mitteln, besonders mit einem Gemische von Salpetersäure und chlorsaurem Kalium, um die Zellen von einander zu trennen. Die Aufgabe, durch künstliche chemische Mittel die Isolirung des Bastes wohlfeil, rasch und ohne Beeinträchtigung der Güte des Flaches zu bewerkstelligen, ist zwar noch nicht befriedigend gelöst worden, darf aber nach den bisherigen Erfahrungen als in sichere Aussicht gestellt angesehen werden. Der durch Luft und Wasser vermittelte Verwesungs- resp. Fäulnißproceß, welcher von den ältesten Zeiten her und noch jetzt fast ausschließlich zur Macerirung der Flachsstengel in Anwendung kommt, heißt das Rösten oder Rotten. Man unterscheidet die Thauröste und die Wasserröste. Jene besteht darin, daß man die durch Riffeln von den Samenkapseln befreiten Flachsstengel auf kurzem Rasen oder auf einem Stoppelfelde dünn ausbreitet, und ohne weiteres Zuthun, außer öfterem Umwenden, so lange liegen läßt, bis durch die Atmosphärilien der be-

absichtigte Zersetzungsgrad erreicht ist, bis also die parenchymatischen Zellenmassen, von welchen die Bastbündel eingeschlossen waren, zerstört oder wenigstens aufgelockert sind, und der zwischen Rinde und Mark liegende holzige Theil des Stengels hinreichend mürbe geworden ist, um sich leicht in kleine Stücken zerbrechen zu lassen. Je nach dem günstigen Zusammenwirken von Feuchtigkeit und Wärme ist dieser Zeitpunkt früher oder später erreicht. Als ein günstiges Verhältniß ist es anzusehen, wenn das Rösten in 14 Tagen beendet ist; bei trockener Witterung und thauarmen Nächten kann die vierfache Zeitdauer nöthig sein. — Bei der Wasserröste kommen die Flachsstengel ganz unter Wasser zu liegen. Die Art, wie dies bewerkstelligt wird, ist höchst verschieden. Im Allgemeinen kann man annehmen, daß geschlossene Bassins von nicht zu großen Dimensionen und mäßiger Bewegung des Wassers in denselben die bessere Leitung und Ueberwachung des Processes gestatten. Das Größenverhältniß betreffend, wird der zehnfache kubische Inhalt des Bassins gegen die einmal zu röstende Flachsmasse empfohlen, ohne daß man sich jedoch streng an diese Norm bindet. Selbst fließendes Wasser mit geeigneten Vorrichtungen wird häufig mit bestem Erfolge angewandt, es ist aber dann eine Ausbuchtung oder sonstige dem lebhaften Strömen des Wassers nicht ausgesetzte Stelle zu wählen. Gleichmäßige mittlere Wärme des Wassers unterstützt das gute Gelingen des Processes wesentlich, und sind überhaupt alle Bedingungen in Betracht zu ziehen, welche den regelmäßigen Verlauf eines Fermentationsprocesses normiren. Die Qualität des zum Rösten geeigneten Wassers ist gewiß nicht bedeutungslos, und mit Recht zieht man wohl im Allgemeinen ein weiches Wasser vor; es ist dasselbe aber keine wesentliche Bedingung, vielmehr auch härteres Wasser, und selbst solches, welches nicht ganz frei von Eisen ist, anwendbar, sofern nur keine Substanzen sich darin befinden, welche den Fermentationsproceß direct alteriren, namentlich Veranlassung zur Entwickelung gewisser das sogenannte Stockigwerden der Flachsfasern bedingenden mikroskopischen Pilzorganismen unterstützen. Die Beobachtungen Mitscherlich's über Kartoffelfäulniß machen es außerdem wahrscheinlich, daß unter den die Trennung der Zellen von einander durch Fermentation begleitenden Umständen auch die Cellulose sehr bald nachtheilig afficirt werden kann. Obgleich diese Verhältnisse bis jetzt noch viel zu wenig erforscht sind, als daß man aus denselben sichere Normen für die Flachsröste entnehmen, wenigstens die Feinde des guten Gelingens richtig beurtheilen könnte, so weisen sie doch wenigstens darauf hin, daß solche fehlerhafte Zersetzungsvorgänge sich dem normalen Verlaufe leicht beigesellen oder ihn verdrängen, gleichwie bei der alkoholischen Gährung aus dem alkoholerzeugenden Material statt des Alkohols Milchsäure, Buttersäure oder Essigsäure entstehen können. Von der bei der Wasserröste stattfindenden Zersetzung der dabei concurrirenden organischen Substanzen des Leinstengels kennt man kaum mehr als die oberflächlichst wahrzunehmenden äußeren Erscheinungen: nachdem das mit den löslichen Bestandtheilen der Flachszellen beladene Wasser zuerst einen Säuerungsproceß durchgemacht hat, schlägt dieser alsbald in eine mit Ammoniak-

entwickelung verbundene Fäulniß um, welche sich zugleich durch übelriechende Produkte markirt. Der englische Chemiker Kane verglich die elementare Zusammensetzung des ursprünglichen Flachsstengels mit dem daraus abgeschiedenen holzigen Theile und den in das Röstwasser übergegangenen festen Stoffen. Während der ursprüngliche Flachsstengel in 100 Theilen enthielt: 38,72 Kohlenstoff, 7,33 Wasserstoff, 48,39 Sauerstoff, 0,56 Stickstoff, 5,00 Asche, war die Zusammensetzung des holzigen Theiles 50,34 Kohlenstoff, 7,33 Wasserstoff, 40,52 Sauerstoff, 0,24 Stickstoff, 1,57 Asche, und die in das Röstwasser übergegangene feste Substanz bestand aus 30,69 Kohlenstoff, 4,24 Wasserstoff, 20,82 Sauerstoff, 2,24 Stickstoff, 42,01 Asche. Die Zusammensetzung des Röstwasserextractes läßt dieses reich an Stickstoff und unorganischen Substanzen erscheinen, woraus sich auch die düngende Kraft desselben erklärt, und die Mahnung entnommen wird, letztere nicht nutzlos bleiben zu lassen. — Die Unsicherheit des guten und schnellen Gelingens, welche bei dem gewöhnlichen Röstverfahren daraus hauptsächlich erwächst, daß man die äußeren Bedingungen, namentlich das Wasser und dessen Wärme, nehmen muß, wie die Natur sie darbietet, hat zu den künstlichen Röstmethoden geführt, unter welchen besonders die nordamerikanische von Schenk Erwähnung verdient. Es dienen dazu hölzerne Kufen von 4 Fuß Tiefe, 6 bis 12 Fuß Breite und beliebiger Länge. In geringer Entfernung vom eigentlichen Boden ist ein durchlöcherter zweiter Boden eingelegt, auf welchen der Flachs fest zu liegen kommt. Nachdem das Gefäß sodann mit Wasser gefüllt ist, läßt man in dieses von einem am Boden liegenden Schlangenrohre aus heiße Wasserdämpfe einströmen, und erwärmt es so auf 30—32° C. Diese Temperatur wird erhalten, bis nach etwa 20 Stunden die Gährung eingetreten ist, und die fernere Erwärmung dadurch schon gesichert bleibt. Der Gährungsproceß setzt sich 50 bis 60 Stunden fort, und der Proceß ist damit beendet, so daß man das Wasser ablassen und den Flachs zum Trocknen herausnehmen kann. Diese sogenannte Warmwasserröste erfreut sich bereits einer großen Verbreitung.

Die weiteren Proceduren, welche mit dem gerösteten Flachse vorgenommen werden, bewirken hauptsächlich die mechanische Trennung des holzigen Theiles von dem Baste. Dies geschieht durch das Dörren, Brechen und Schwingen, an welche Proceduren sich noch das zugleich die feinere Zertheilung und Schlichtung der Bastfasern bezweckende Hecheln anschließt. Durch das Dörren, d. h. das bei höherer Temperatur bewirkte Trocknen werden die holzigen Theile hinreichend spröde gemacht, um leicht in kleine Stücke zerbrochen werden zu können, während die Bastfasern geschmeidig bleiben, also ohne zu knicken gedrückt und gebogen werden können, wenn sie keine zu hohe Temperatur (über 50° C.) und zu scharfe Ausdörrung erfahren hatten. Das Dörren und die darauf folgenden mechanischen Arbeiten werden unzweifelhaft ebenso wie das Rösten, bald in das Bereich streng rationeller Behandlung gezogen werden, und somit die althergebrachten unvollkommenen Hantirungen immer mehr verschwinden. Um so sicherer steht dies in Aussicht, wenn man erst dahin gelangt sein

wird, die Zubereitung des Flachses zu einer besonderen, von der Cultur der Leinpflanze getrennten technischen Thätigkeit zu machen.

Die Ausbeute aus 100 Theilen abgetrockneter geriffelter Leinstengel an Flachs kann zu 8,5 bis 10, an Werg zu 5—9 Gewichtstheilen gerechnet werden; der Verlust vertheilt sich aufs Rösten und Dörren mit 30 bis 37, aufs Brechen, Schwingen und Hecheln mit 45 bis 55 Proc.

§. 144. Von den übrigen Gewebsmaterialien vegetabilischen Ursprungs mögen noch Hanf und Baumwolle kurz besprochen werden. Der Hanf (Cannabis sativa — von den mehreren cultivirten Cannabis-Arten ist dies die am häufigsten angebaute) wächst mit getrennten Geschlechtern. Die männliche Pflanze, Femel oder Fimmel genannt, wächst höher als die weibliche, zeichnet sich zugleich aus durch kleinere Blätter und geringere Verästelung und liefert ein feineres Gespinnst. Da er nach dem Stäuben, d. i. nach vollendeter Pollenreife, abzusterben anfängt, während die weiblichen Pflanzen noch fort vegetiren, um den Samen zur Reife zu bringen, so würde die Ernte von beiderlei Geschlechtern in verschiedene Zeiten fallen, wenn man zugleich auf Samengewinn bedacht sein wollte. Der männliche Hanf reift schon Anfangs August, also zu einer Zeit anderweitiger dringender Erntegeschäfte, worin neben den hohen Ansprüchen, welche der Hanf an die Bodenkraft macht, ein Hauptgrund seines minder häufigen Anbaues zu suchen ist. Die Art der Ernte und der weiteren Zubereitung ist derjenigen des Flachses sehr ähnlich. Auch hat sich bei den von Kane und andern Chemikern über die Hanfcultur angestellten Untersuchungen Aehnliches wie vom Flachse herausgestellt.

Die Baumwolle ist ihren anatomischen Verhältnissen nach ein Oberhaut-Haar-Gebilde, nämlich auf den von einer (bei der Reife aufspringenden, etwa wallnußgroßen) Fruchtkapsel eingeschlossenen Samen verschiedener Arten und Abarten der Pflanzengattung Gossypium. Die Baumwollenpflanzen gedeihen nur in südlichen Ländern, lassen sich aber dort leicht cultiviren und liefern große Erträge (1000—2000 Pfd. auf der Hektare). — Als Haargebilde zeichnet sich die Baumwollenfaser vor allen Arten von Bastzellen aus durch eine allerdings nur äußerst feine Schicht eines von der Cellulose wesentlich verschiedenen Stoffes, der Cuticula, womit sie überkleidet ist, und welche für gewisse technische Processe, namentlich die Färberei, nicht ohne Wichtigkeit ist. Unter dem Mikroskope zeigt sich die Baumwollenfaser als eine langgestreckte, nach dem einen Ende hin sich verjüngende dünnwandige Zelle, deren Querdurchmesser demjenigen der Leinenfaser ungefähr gleich ist, welche aber, obschon sie im safterfüllten Zustande vollkommen cylindrisch war, wegen der Dünnwandigkeit und in Folge des Zusammentrocknens bandförmig und etwas gewunden erscheint. Aus diesen Form- und Structurverhältnissen läßt sich Alles ableiten, wodurch die Baumwolle vom Flachse in technischer Beziehung sowohl zu ihrem Nachtheile wie zu ihrem Vortheile verschieden ist. Die Dünnwandigkeit bedingt einen höheren Grad an Geschmeidigkeit, aber zugleich geringere Haltbarkeit und überhaupt geringeren Widerstand gegen mechanisch abnutzende und chemische Ein-

wirkungen. Die Bandform und Drehung der Fasern beeinträchtigt das ebene und glatte Ansehen, wodurch sich Leinen-Fäden und -Gewebe von baumwollenen auszeichnen, unterstützt aber in ausgezeichneter Weise die Verarbeitung zu mannigfaltigen und feinen Gespinnsten, besonders durch die für die Baumwollen-Industrie so höchst bedeutungsvoll gewordenen Maschinen.

Unter den Hülfsmitteln der sicheren Unterscheidung von Baumwolle und Leinen verdient das Mikroskop eben wegen der so sehr charakteristischen Formverhältnisse der beiderlei Fasern unbedingt den Vorzug, und ist dagegen jedes andere der vielen empfohlenen Mittel entweder unbequemer zu handhaben, oder so unzuverlässig, daß bei der allgemeinen Verbreitung, deren sich gute Mikroskope gegenwärtig zu erfreuen haben, man in zweifelhaften Fällen auf ihre Entscheidung immer recurriren sollte.

Anhang zur Cellulose.

Das Lignin, die Cuticula und verwandte Stoffe.

§. 145. An der Bildung der Zellmembranen in der Pflanze betheiligen sich noch verschiedene andere organische Stoffe, welche von der Cellulose verschieden sind, und ihr in chemischer Beziehung entweder nahe stehen, wie die Zellmembransubstanz vieler Pilzorganismen, oder hierin sich mehr oder weniger von ihr entfernen. Unsere Kenntniß der chemischen Verhältnisse dieser Stoffe ist im Allgemeinen nur gering, jedenfalls aber stehen sie in einem sehr nahen Zusammenhang zur Cellulose, sind vielleicht theilweise als Umwandlungsprodukte derselben anzusehen.

Lignin nennen wir den für alle eigentlich holzigen Zellen charakteristischen Stoff, welcher durch sein reichliches Vorhandensein im Holze der Bäume die hauptsächlichste Ursache der physikalischen und chemischen Verschiedenheit des Holzes von einer reinen Cellulosemasse ist. Noch reichlicher als im Holze findet sich das Lignin in den harten Schalen der Steinfrüchte; es ist aber auch in vielen anderen Pflanzentheilen enthalten, und vielleicht ganz allgemein in den Pflanzen verbreitet. Gleichwie dem Holze mehrjähriger Gewächse in anatomischer und physiologischer Beziehung der zwischen Rinde und Mark befindliche Theil des Stengels einjähriger Pflanzen entspricht, so sind die holzartigen Zellen dieser einjährigen Pflanzen auch durch Ligningehalt ausgezeichnet; Lignin gehört also zu den Bestandtheilen des Heues und Strohes. Die sehr verbreitete unrichtige Vorstellung über die Art der Ablagerung des Lignins an der innern Zellwand, wonach nämlich die Verdickungsschichten holziger Zellen überhaupt aus Lignin bestehen sollten, ist der Grund, warum das Lignin häufig incrustirende Substanz heißt. Es ist aber Lignin keineswegs der einzige die Incrustation oder Verdickung der Zellwände bewirkende Stoff, sondern für diese Verrichtung nur ein Begleiter der Cellulose, letztere gewissermaßen nur imprägnirend. Man kann aus einer verdickten

Zellwand das Lignin gänzlich entfernen, ohne daß die Zellwand in ihrem Querdurchmesser verdünnt wird, oder die einzelnen durch das Mikroskop unterscheidbaren Ablagerungsschichten verschwinden. Auch giebt es stark verdichtete Zellwände, in welchen der ursprüngliche Ligningehalt verschwindend klein ist gegen die Cellulosemasse, woraus sie bestehen. Das beste Beispiel hiervon bietet die Bastfaser des Flachses dar, welche, nachdem sie möglichst gereinigt ist, ihrer chemischen Beschaffenheit nach als fast reine Cellulose gelten kann, wenn auch die Zellwände bis nahe zum Verschwinden des Lumens der Zelle verdickt sind. — Die Darstellung des reinen Lignins ist bis jetzt nicht gelungen, da wir kein Auflösungsmittel für dasselbe kennen, von welchem es nicht zugleich chemisch afficirt wird, und umgekehrt auch die Cellulose und die übrigen Begleiter des Lignins nicht aufgelöst oder zerstört werden können, ohne daß dieses zugleich mit zerstört würde. Wohl aber läßt sich der Gehalt eines Pflanzentheils an Lignin annähernd bestimmen, wenn in demselben außer Lignin und Cellulose keine anderen in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslichen Stoffe enthalten, oder dieselben vorher entfernt sind. Das Lignin wird nämlich durch einige auf nassem Wege wirkende Oxydationsmittel, denen die Cellulose widersteht, theils aufgelöst, theils in Produkte umgewandelt, welche durch Weingeist oder verdünnte wässerige Alkalien vollständig ausgezogen werden können. Zu diesen Oxydationsmitteln gehört das als Macerationsmittel für Pflanzenzellen schon mehrfach erwähnte Gemisch von chlorsaurem Kalium und Salpetersäure. Dasselbe darf aber, wenn es nicht zugleich die Cellulose angreifen soll, nicht zu lange und nur bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, auch darf die Salpetersäure nicht stärker als von 1,16 spec. Gew. sein. Geraspeltes Holz, zerkleinerte Wallnußschalen und dergl. sind nach etwa vierzehntägiger Einwirkung dieses Gemisches so vollständig von dem Lignin befreit, daß der Rückstand, mit sehr verdünntem Ammoniak digerirt und dann mit Wasser gehörig ausgewaschen, aus reiner Cellulose besteht. — Auf diese Weise und durch vergleichende Elementaranalyse der macerirten Zellen gegen die nur durch Auflösung gereinigte Pflanzensubstanz hat Schulze den Ligningehalt einer Anzahl Hölzer und anderer Pflanzen festgestellt, und zugleich die wahrscheinliche elementare Zusammensetzung des Lignins aufgefunden. Es betrug der Ligningehalt in 100 Theilen der bei 120° getrockneten Substanz:

Holz der Hainbuche	51,590
Eichenholz	54,125
Erlenholz	52,030
Akazienholz	47,064
Kiefernholz	41,999
Ungebleichter Flachs	17,084
Roggenstroh	46,254
Wallnußschalen	65,928

Es scheint daher, was die Hölzer betrifft, der Ligningehalt einigermaßen mit der Härte derselben zu steigen und zu fallen.

Aus dem durchschnittlichen Ligningehalte der Hölzer von 50 Proc.,

und mit Zugrundelegung der Elementaranalysen des ganzen Holzes und der Cellulose, berechnet sich als procentische Zusammensetzung des Lignins: 55,556 Kohlenstoff, 5,827 Wasserstoff und 38,617 Sauerstoff. Diesen Zahlen entspricht am nächsten die Formel $C_{19}\ H_{24}\ O_{10}$, denn dieselbe verlangt: 55,339 Kohlenstoff, 5,823 Wasserstoff und 38,838 Sauerstoff. Von den Wallnußschalen ausgehend, welche in 100 Theilen aus 52,15 Kohlenstoff, 5,98 Wasserstoff und 41,87 Sauerstoff bestehen, und in welchen $^2/_3$ ihres Gewichtes als Lignin angenommen werden, berechnet sich für das Lignin die Zusammensetzung: 56,000 Kohlenstoff, 5,800 Wasserstoff und 38,200 Sauerstoff, welche Zahlen gleichfalls der angegebenen Formel nicht widersprechen. Man hat jedoch, aus hier nicht näher zu erörternden Gründen, dem Lignin neuerdings die Formel $C_{18}\ H_{24}\ O_{10}$ gegeben.

In Wasser, Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen, verdünnten Säuren und Alkalien ist das Lignin gleich der Cellulose unlöslich. Außer diesen negativen Eigenschaften wissen wir aber kaum Etwas über sein physikalisches Verhalten auszusagen. Chemisch unterscheidet es sich von der Cellulose nicht nur in der Zusammensetzung, sondern auch in anderen Beziehungen: so namentlich durch die Leichtigkeit, womit es durch oxydirende Agentien, durch Chlor, theilweise auch durch heiße alkalische Laugen und durch den Verwesungsproceß angegriffen wird. Während die Cellulose durch concentrirte Schwefelsäure ohne Entstehung dunkelgefärbter Produkte in lösliche Verbindungen umgewandelt wird, wird Lignin bei gleicher Behandlung geschwärzt und in kohlig aussehende Produkte zersetzt. Hieraus erklärt sich die schwarze Färbung des Holzes durch Einwirkung von Schwefelsäure. Durch Jod, desgleichen durch Chlorzink-Jodkalium-Jodlösung wird Lignin nicht blau, sondern nur schmutzig braun gefärbt, daher verhindert auch in dem Holze das Lignin die Cellulose-Reaction nach Maßgabe der Menge, in der es vorhanden ist und die Cellulose dadurch, daß es dieselbe mehr oder weniger imprägnirt, vor dem Angriffe des Reagens schützt.

Fassen wir die Beziehungen zusammen, durch welche uns das Lignin interessant erscheint, so ist es zunächst seine Bedeutung für den Pflanzenorganismus als ein häufig vorkommender und daher an der gesammten Stoffmetamorphose in der lebenden Pflanze wesentlich betheiligter Stoff, welcher nicht nur auf holzige Pflanzentheile beschränkt ist, sondern vielleicht allen Pflanzenorganen als Intercellularsubstanz und als ein alle Zellmembranen imprägnirender, daher zugleich den Verkehr flüssiger Stoffe benachbarter Zellen modificirender Körper wirksam ist, welcher ferner da, wo seine Menge größer wird, an der festen holzigen Beschaffenheit der betreffenden Organe großen Antheil hat. — Ferner haben wir das Lignin (oder die Ligninsubstanz, da es noch nicht ausgemacht ist, ob wir es hier mit einer reinen Verbindung zu thun haben) zu berücksichtigen als Bestandtheil des Futters pflanzenfressender Thiere und dasselbe bei allen auf Verdaulichkeit der Futtermittel bezüglichen Fragen mit in Betracht zu ziehen, werden daher auch die nackte Bezeichnung Pflanzenfaser oder Rohfaser für den in Lösungsmitteln unlöslichen und danach fälschlich für

unbedingt unverdaulich gehaltenen Theil eines untersuchten Futters nicht für befriedigend halten dürfen, namentlich mit Rücksicht auf den nicht unwahrscheinlichen Umstand, daß bei jüngeren Pflanzentheilen ein den gewöhnlichen Lösungsmitteln widerstehender, aber für einzelne Thiere verdaulicher Stoff enthalten sein könne, welcher den Uebergang zum eigentlichen Lignin bildet. In technischer Beziehung verdient das Lignin schon als Bestandtheil des Holzes Beachtung, dessen Festigkeit und Brennwerth dadurch erhöht wird. Für die Papierfabrikation ist das Lignin umgekehrt von störender Bedeutung, sodaß wir vielleicht geradezu einen Pflanzenstoff für um so geeigneter zur Papierfabrikation halten dürfen, je weniger Lignin er enthält und durch Beseitigung des Lignins Materialien, welche an und für sich zu demselben Zwecke unbrauchbar sind, eine bessere Qualification erlangen. Endlich dürfen wir auch bei allen Untersuchungen über die Verwesung, Vermoderung und Humificirung von Pflanzentheilen den Antheil, den dabei das Lignin, als ein der chemischen Zersetzung weit mehr wie die Cellulose zugänglicher Stoff nimmt, nicht übersehen. Daß da, wo zerstörende Pilzvegetation (Verstockung, Holzschwamm, Trockenmoder ꝛc.) ausgeschlossen sind oder wenigstens bei der Verwesung der Pflanzenfaser nur untergeordneten Antheil nehmen, die Cellulose alle andern Pflanzenstoffe überdauern könne, sehen wir u. A. an der Braunkohle, aus welcher durch vorsichtige Anwendung des Macerationsgemisches von chlorsaurem Kalium und Salpetersäure völlig reine und in der ursprünglichen organischen Structur unveränderte Cellulose isolirt werden kann.

§. 146. Die Cuticula. Bei allen Blatt- und Stengelgebilden der Pflanzen ist die Oberfläche bedeckt von einer mit den eigentlichen Oberhautzellen innigst verwachsenen Schicht, welche man Cuticula oder, sofern dieselbe besondere übereinanderliegende Zellenreihen bildet, Kork nennt. Der dieser Schicht eigenthümliche Stoff heißt Cuticularsubstanz oder Korkstoff. Zuweilen ist die Cuticula so dünn, daß sie nur durch sorgfältigste Beobachtung erkannt werden kann, z. B. in den jungen Blättern der noch nicht entfalteten Knospen, während sie in anderen Fällen und zwar gar nicht selten eine derbe, fest zusammenhängende Membran bildet. Die Untersuchungen über die anatomischen Verhältnisse der Oberhaut sind in Bezug auf die Cuticula noch nicht zu einem wünschenswerthen Abschluß gelangt und noch weniger die Art und Weise der Entwickelung der Cuticula aus den von ihr bedeckten Oberhautstellen aufgeklärt, namentlich ob die Cuticula ein einseitig, d. h. nur nach außen abgelagertes Secret der äußersten Zellschicht sei, oder eine Schicht selbstständiger, seitlich dicht verwachsener, platt gedrückter Zellen, deren Lumen später verschwunden ist. Wenn wir als das eigentlich Lebendige und Formbestimmende in der Zelle das Protoplasma (Primordialschlauch) und die Cellulose-Membran der gewöhnlichen Zellen als ein Erzeugniß und Aussonderungsprodukt des Protoplasmas ansehen, so läßt sich recht gut denken, daß von derselben Zelle zugleich Cellulose und Cuticularsubstanz ausgesondert werde, letztere an der zu ihrer Entwickelung günstigsten Stelle, d. h. nach außen, wo die Luft unmittelbar einwirkt. Dieser Auf-

fassung widerspricht auch nicht die andere Annahme, daß in vielen Fällen die Ueberkleidung der Oberhautzellen mit Cuticularsubstanz allseitig geschehe, ja daß sogar eine größere Reihe solcher Zellen übereinander sich entwickeln, wie es eben bei der Korkbildung der Fall ist. Während wir an den Blättern in der Regel nur eine einfache Cuticularschicht antreffen, sind die Stengelgebilde und die diesen gleichwerthigen Pflanzenorgane, z. B. die unterirdischen Stolonen, durch eigentliche Korkschichten bedeckt, welche, so dünn sie auch erscheinen mögen, immer aus mehreren cuticulahaltigen Zellenlagen bestehen. Bei perennirenden Gewächsen setzt sich mit der wiederholten Entwickelung neuer Rinden- und Holzschichten auch die Ausbildung neuer Korkzellschichten fort, welche an die früheren sich anlegen. Bersten bei den Bäumen die älteren äußersten Korkschichten auseinander und zeigen sie Neigung zum Abblättern, so nennen wir sie Borke, während an anderen Bäumen diese Rindenbedeckung theils sehr entwickelt ist, theils sich durch gleichartiges weiches Gefüge und durch dauerhaften Zusammenhang der periodisch gebildeten Schichten untereinander auszeichnet; dies ist besonders bei der in Südeuropa wachsenden Korkeiche (Quercus suberosa) der Fall, welche uns den gewöhnlichen Kork liefert, in geringerem Grade bei unserer einheimischen Korkulme (Ulmus suberosa). Der ungleiche Grad der Wucherung des Korkes und seiner Continuität an der Oberfläche des Stammes verschiedener Bäume, besonders auch das ungleiche Verhalten, welches er darbietet in Bezug auf dauernden Zusammenhang mit der Rinde oder fortgesetzte Ablösung von derselben, ist sehr bezeichnend für den physiognomischen Charakter der verschiedenen Bäume. Ein sehr instructives Beispiel von der Entwickelung des Korkes an der Oberfläche einjähriger und noch dazu unterirdischer Stengelgebilde bietet die Schale der Kartoffeln dar. Dieselbe besteht aus einer größeren Zahl übereinander liegender Schichten von Zellen, welche in ihrem mikroskopischen Structurverhalten den Zellen des gewöhnlichen Korkes höchst ähnlich sind. Wegen der Leichtigkeit, womit sich die Schale von einer gekochten Kartoffel trennen läßt, und weil sie frei ist von anderen Zellgewebselementen und sonstigen fremden Beimengungen, eignet sie sich besonders gut zu Untersuchungen über die chemische Natur des Korkes. Es gehören freilich die Schalen einer verhältnißmäßig großen Masse Kartoffeln dazu, um hinreichendes Material zu liefern, da die Schale einen relativ nur sehr kleinen Theil von dem Gewichte der Kartoffel (etwa $^1/_{10}$ Procent) ausmacht. Durch verschiedene äußere Veranlassungen, z. B. durch Mergelung gewisser Bodenarten, durch Düngung mit Torfasche, Lohgerbereiabfällen u. dgl. kann eine eigenthümliche krankhafte Wucherung der Korkzellen an der Kartoffel herbeigeführt werden. Es ist dies der sogenannte Kartoffelschorf. Die Kartoffeln werden von demselben zuweilen in einem solchen Grade afficirt, daß ein großer Theil ihrer Substanz sich in Borke umwandelt und der Ernteertrag sowohl wie die Qualität bedeutend beeinträchtigt wird. Den chemischen Grund der Disposition zu dieser Krankheit hat man bisher nicht ermitteln können.

Von den uns bekannten physikalischen Eigenschaften der Cuticula ist

ihre Impermeabilität für Wasser eine der wichtigsten. Ebenso ist sie auch für Luft undurchdringlich. Da an den Blättern die Continuität der Cuticula nur an den Spaltöffnungen unterbrochen ist, so kann auch nur durch diese die physikalische und chemische Wechselwirkung zwischen dem Blatte und der äußeren Luft stattfinden. Das Innere der Blätter ist vor der Einwirkung von Luft und Wasser um so vollständiger durch die Cuticula geschützt, je vollständiger diese entwickelt ist. Da nun Luft und Licht der Entwickelung der Cuticula besonders förderlich sind, so erklärt sich daraus der Unterschied von Pflanzen, welche im Freien gewachsen sind, gegen die, welche in abgeschlossenen Räumen und unter beschränkter Lufteinwirkung ihre Blätter entfaltet haben: jene erscheinen in jeder Beziehung als dauerhafter und als widerstandsfähiger gegen nachtheilige äußere Einflüsse. In gleicher Weise wie die Cuticula ist auch der Kork ein Schutzmittel gegen Hindurchdringen von Luft und Feuchtigkeit. Dies bewährt sich am besten an der Benutzung desselben zum Verschlusse von Flaschen, und wenn wir dieselbe Funktion an der lebenden Pflanze beobachten wollen, so dürfen wir nur eine unverletzte Kartoffel an einem warmen und trockenen Orte aufbewahren, um uns durch wiederholte Abwägung zu überzeugen, daß sie so lange fast kein Wasser abdunstet, als die Schale unverletzt ist und die Augenkeime unentwickelt geblieben sind.

Sowohl in der elementaren Zusammensetzung wie in den chemischen Reactionen ist die Cuticularsubstanz von der Cellulose sehr verschieden. Nach Mitscherlich's Untersuchung enthält sie in 100 Theilen 63 bis 65 Kohlenstoff, 7 bis 8 Wasserstoff, 1 bis 3 Stickstoff, das Uebrige ist Sauerstoff. Ob der Stickstoffgehalt der Substanz selbst eigenthümlich ist, oder ob er von anderen, mit dem Korke innigst verbundenen und durch Lösungsmittel nicht davon zu trennenden Stoffen herrührt, bleibt vorläufig unentschieden. Ueberhaupt ist es sehr schwer, Kork oder Cuticula in einem für die Untersuchung ihrer chemischen Eigenschaften genügend reinen Zustande darzustellen. Sie sind stets von wachsartigen Substanzen begleitet, welche durch wiederholtes Auskochen der fein zerkleinerten Cuticula mittelst Alkohol und Aether extrahirt werden können. Diese wachsartigen Stoffe werden von der Pflanzenoberhaut häufig so reichlich ausgeschwitzt, daß sie sich davon absammeln lassen. An vielen Blättern und Früchten erscheinen sie als feiner hautartiger Ueberzug. Sie tragen unstreitig dazu bei, die Cuticula in ihrer schützenden Einwirkung auf die von ihr bedeckten Pflanzenorgane zu unterstützen. In den Korkzellen ist außerdem die Cuticularsubstanz mit Cellulose-Membran innigst verwebt.

Von heißen Lösungen concentrirter Alkalien wird Cuticula ziemlich leicht gelöst und selbst schon von minder concentrirten Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur, wenn die Substanz vorher der Einwirkung von Salpetersäure ausgesetzt war. Die Leichtigkeit, womit Kork von Salpetersäure zerstört wird, beruht darauf, daß Cuticula der Oxydation auf nassem Wege sehr zugänglich ist. Zu den Endgliedern der längere Zeit fortgesetzten und durch Wärme unterstützten Einwirkung der Salpetersäure auf Kork gehören Bernsteinsäure und Korksäure. Schwefelsäure wirkt

viel schwächer auf Cuticula als auf Cellulose; es bedarf längerer Berührung mit concentrirter Schwefelsäure, damit Cuticularsubstanz afficirt werde. Ebenso widersteht sie concentrirter Chlorzinklösung und von dem Cellulose-Reagens wird sie nicht blau, sondern gelbbraun gefärbt.

§. 147. Zu den an die Cellulose sich anreihenden Stoffen gehören ferner die Zellmembransubstanzen vieler niederer Pflanzen, namentlich unter den Pilzen und Algen. Auch bei diesen kommt häufig Cellulose vor, und es läßt sich sogar annehmen, daß die Zellwand der grün gefärbten Algen in der Regel aus Cellulose bestehe; bei den Pilzen aber und ungefärbten Algen ist es ein anderer Stoff und nur ausnahmsweise Cellulose vorhanden. Die den Hefepilz umschließende Membran hat dieselbe elementare Zusammensetzung wie Cellulose, unterscheidet sich von dieser aber durch ihr Reactionsverhalten, indem sie von Jod im Zusammenwirken mit Schwefelsäure oder mit Chlorzink nicht blau, sondern bräunlich gefärbt wird. Bei vielen Pilzen wird die Zellwand durch Lösungsmittel, welchen Cellulose und Cuticula widerstehen, stark afficirt; bei anderen dagegen, z. B. den Rostpilzen, zeichnet sie sich durch eine ähnliche größere Beständigkeit aus, wie die Pollen- und Sporen-Membran, welche wegen dieser Schwerzersetzbarkeit in den Steinkohlen so leicht nachgewiesen werden kann.

Die Stärke, $C_6 H_{10} O_5$.

(Stärkemehl, Amylum, Amidon, Satzmehl, Kraftmehl.)

§. 148. Das Getreide, die Hülsenfrüchte, die Kartoffeln, überhaupt alle durch mehlige Beschaffenheit ausgezeichnete Pflanzentheile verdanken diese Beschaffenheit einem größeren Gehalte an Stärke, welche darin abgelagert ist. Das Vorkommen der Stärke in den Pflanzen ist ein allgemeines und weit verbreitetes, und kaum möchte wohl irgend ein (vollkommenes) Gewächs existiren, worin man nicht wenigstens Spuren derselben auffinden sollte; ebenso ist ihr Vorkommen auch nicht auf einzelne Pflanzenorgane beschränkt: bald sind es Samen, bald verdickte Blätter (Zwiebeln), bald fleischige Wurzeln, Rhizome, Knollen, bald markige Stengel, ja selbst Splint und innere Rinde, welche als Behälter größerer oder kleinerer Mengen von Stärke dienen. Gehen wir die verschiedenen vegetabilischen Erzeugnisse aller Klimate durch, welche als Material zu menschlicher Nahrung einen besonderen Vorrang einnehmen, so erkennen wir sogleich, daß sie durch reichen Stärkegehalt ausgezeichnet sind und auf denselben läßt sich immer ein vorzüglicher Theil ihrer Nährkraft zurückführen. Alle reicheren Ansammlungen von Stärke in den Pflanzen haben die Bedeutung eines aufgespeicherten Nahrungsvorrathes, auf dessen Kosten neue Stoff- und Organ-Entwickelungen stattfinden sollen, ohne daß von außen aufgenommenes unorganisches Nahrungs-Material assimilirt zu werden braucht und kann; nicht mit Unrecht wird die Stärke daher, ebenso wie die ihr ähnlich funktionirenden Stoffe, als Reservestoff

bezeichnet. Wenn ein Samenkorn keimt, so bedarf es zur Entwickelung der jungen Blatt- und Wurzel-Organe solcher Stoffe, welche den neuen Organbestandtheilen so ähnlich sind, daß zu dieser Umgestaltung geringe chemische Actionen schon ausreichen. Den Zellwänden der neuen Organe oder vielmehr ihrer Cellulosesubstanz steht in der Zusammensetzung und dem ganzen chemischen Charakter die Stärke höchst nahe. Die Umwandlung dieser in jene kann daher ohne die eigentliche assimilirende Thätigkeit der Pflanze, welche hierzu fertiger Blattorgane bedarf, geschehen. Ist der Keimungsproceß so weit vollendet, daß einzelne junge Blätter und Wurzelfäden entwickelt sind, so finden wir keine Stärke mehr in den Ueberresten des Samenkorns, die Kotyledonen oder das Albumen sind vollständig entleert. Bei den Samen der Gräser, zu denen ja auch die Getreidearten gehören, dient das Albumen als stärkehaltiges Magazin, bei den Hülsenfrüchten haben die Kotyledonen diese Funktion zugleich neben derjenigen der ersten Blätter. Einem Getreidekorn kann man, besonders nachdem es durch Wasser aufgequellt ist, durch sorgfältiges Abschälen ohne Verletzung des Kotyledo und Embryo das Albumen nehmen; es findet dann unter sonst günstigen Bedingungen das Keimen wohl statt, aber auf diese Weise wird man trotz der sorgfältigsten Ueberwachung nur eine schwächliche Pflanze erziehen können, ebenso wie wenn man von einer gekeimten Bohne oder Erbse die Samenlappen entfernt, ehe deren mehliger Inhalt von der jungen Pflanze aufgezehrt ist. Wenn die Augen einer Kartoffel austreiben, so kann man in ähnlicher Weise wie beim Keimen mehliger Samen den Uebergang von Stärke in die jungen Organe und den daselbst stattfindenden Verbrauch derselben verfolgen. Wegen ihrer Unlöslichkeit muß sie auch hier zuerst in lösliche Stoffe, Dextrin und Fruchtzucker, umgewandelt werden, letztere aber sind unter den vorhandenen Bedingungen ebenso leicht einer Rückbildung in Stärke oder einer Umwandlung in Cellulose fähig; können die jungen Organe sie nicht rasch genug zu Cellulose verarbeiten, so wandelt sie sich einstweilen wieder in Stärke um und letztere finden wir daher gewöhnlich in den neuentstandenen Zellen schon wieder vor, können sie aber auch ebenso rasch wieder verschwinden sehen. Bei einer Kartoffel währt es ziemlich lange, ehe die aus ihr hervorgegangenen Stengel- und Wurzelorgane das ganze Nahrungsmagazin, zu welchem sie diente, aufgezehrt haben: manchmal sind schon wieder neue Knollen entwickelt, ohne daß die Mutterkartoffel vollständig ausgesogen ist, stets aber wird ein großer Theil dieses Nahrungsvorrathes consumirt, und man findet alsdann von der ursprünglich vorhanden gewesenen Stärke nur noch minutiöse Spuren, oder auch diese nicht einmal. Je kleiner die Saatkartoffel war und je größer die Zahl der Stengeltriebe, Stolonen und Wurzeln, welche sie ernähren muß, um so rascher ist sie erschöpft, um so früher hört dieser Zuschuß auf, welchen jene Organe empfingen und der sie in ihrem Wachsthume selbst dann noch unterstützte, als die selbstständige assimilirende Thätigkeit der Blätter schon zu voller Entwickelung gelangt war. Daher erklärt es sich, daß im Allgemeinen aus größeren, viel von jener Hülfsnahrung darbietenden Saatkartoffeln kräftigere und für den neuen Ernteertrag ergiebigere

Pflanzen hervorgehen, während umgekehrt von kleinen Saatkartoffeln, desgleichen von bloßen Schalen oder ausgeschnittenen Keimaugen meistens geringe Resultate erzielt werden. Bei dieser Würdigung der Stärke darf nicht übersehen werden, daß in vielen Pflanzen auch andere Stoffe dieselbe Funktion, wie in den mehligen die Stärke, erfüllen, z. B. in den öligen Samen fette Oele, in manchen fleischigen Wurzeln oder Wurzelknollen Inulin, in anderen Rohrzucker ꝛc., ferner daß die Stärke niemals der einzige Stoff, welcher in einer mehligen Frucht als Reservenahrung dient, sondern vielmehr im Verein mit ihr stets anderweitige Substanzen, namentlich eiweißartige Verbindungen und Salze auftreten, um die neuzubildenden Organe in entsprechender Weise ernähren zu helfen. Die an mehligen Samen erläuterte Bedeutung der Stärke findet noch weitere Anwendung auf das Vorkommen und den Verbrauch derselben in Zwiebeln, Zwiebelknospen, fleischigen Wurzeln, Wurzelstöcken, Rhizomen, dem markigen Theile des Stammes monokotyledonischer Bäume, und der inneren Rinde gleichwie dem jüngeren splintigen Theile vieler dikotyledonischen Hölzer. Was letztere betrifft, so sammelt sich in ihnen gegen das Ende einer Vegetationsperiode derjenige Nahrungsvorrath an, aus welchem die Knospen und neuen Wurzelfasern im Frühjahre ernährt werden. Darum ist für diese Frühjahrsentwickelung das Resultat der Blattthätigkeit des vorausgegangenen Sommers so sehr entscheidend: hat ein Baum durch Raupenfraß, Hagelschlag oder anderweitige Entlaubung gelitten, so sind die darauf folgenden Frühjahrstriebe immer mangelhaft und ist es ein Fruchtbaum, so macht sich jene nachtheilige Einwirkung noch auf die Fruchternte des zweiten darauf folgenden Jahres geltend. Auf dem feinen Querschnitte einer zwischen dem Spätherbste und erstem Frühjahre geschnittenen Weinrebe sehen wir unter dem Mikroskope die Zellen ganz mit Stärke erfüllt, am Ende des Frühjahrstriebes finden wir dagegen die Weinreben leer von Stärke; und ähnliche Beobachtungen lassen sich an vielen anderen Sträuchen oder Bäumen anstellen.

Außer den reichlicheren Ablagerungen der Stärke und der bisher erörterten Bedeutung derselben haben wir nun auch ihre zwar sparsamere, aber durch alle Pflanzentheile verbreitete und in keiner Entwickelungsperiode fehlende Anwesenheit zu bemerken. In den Blättern z. B. dient sie häufig als Unterlage für das im Blattparenchym körnig abgelagerte Chlorophyll; in unreifem Fruchtfleisch finden wir sie häufig an derselben Stelle, wo später Zucker und Pektin angetroffen werden. Etwas Allgemeines und zugleich die physiologische Bedeutung Bezeichnendes läßt sich über dieses sparsamere Vorkommen nicht aussagen, außer allenfalls, sofern es aus ihrer chemischen Aehnlichkeit mit der Cellulose hergeleitet werden kann.

§. 149. Darstellung. Die Abscheidung der Stärke aus mehligen Früchten ist Gegenstand einer besonderen technischen Industrie und nach ähnlichen, wie den hierzu benutzten Principien läßt sie sich auch im kleineren Maßstabe, z. B. zum Zwecke quantitativer Ermittelungen, rein darstellen. Andere organische Stoffe künstlich in Stärke umzuwandeln, ist bisher nicht mit Sicherheit gelungen: denn daß der durch geeignete Behandlung

von Cellulose mit Alkalien hervorgebrachte, in seinen Reactionen der Stärke ähnlich sich verhaltende Körper nicht völlig mit ihr übereinstimme, ist bereits nachgewiesen worden. Von einheimischen Gewächsen sind es hauptsächlich die Kartoffeln und der Weizen, welche als Materialien zur Stärkefabrikation benutzt werden.

Die Fabrikation der Kartoffelstärke ist ein rein mechanischer Proceß, der also keinerlei chemischer Hülfe bedarf und einfach darauf beruht, daß die zerriebene Kartoffelmasse mittelst Wasser durch Siebe gewaschen wird, auf welchen die Fasern bleiben, während die Stärke nebst den Saftbestandtheilen der Kartoffel durch das Sieb hindurchgeht. Aus dem Wasser in dem untergestellten Gefäße senkt sich die Stärke zu Boden und braucht nur mit reinem Wasser wiederholt aufgerührt zu werden, um alle adhärirenden oder sonst begleitenden Beimengungen zu verlieren. Zum näheren Verständniß dieser Proceduren müssen wir uns zunächst das anatomische Verhalten der Kartoffel und das quantitative Verhältniß ihrer näheren Bestandtheile vergegenwärtigen. Morphologisch ist die Kartoffel als ein verkürzter, durch Wucherung seitlich ausgedehnter unterirdischer Stengel zu deuten. Alle wesentlichen Theile nebst den Organelementen des eigentlichen oberirdischen dikotyledonischen Stengels finden sich an ihr wieder, lassen sich aber mit Ausnahme der äußeren Rindenschicht (Schale) und der Augen nur schwierig unterscheiden. Die Hauptmasse der Kartoffel bietet vielmehr für die oberflächliche Betrachtung des Querschnittes fast vollständige Homogeneität dar; kaum daß die von den Augen nach dem Innern verlaufenden Gefäßbündel etwas deutlicher hervortreten. Für unsere Betrachtung genügt es, die Kartoffel als ein Aggregat dicht aneinander liegender dünnwandiger parenchymatischer Zellen anzusehen, worin sich wässerige Flüssigkeit und Stärkekörnchen befinden. Der Durchmesser derselben beträgt etwa $^1/_{10}$ Millimeter; danach würde man sie mit bloßen Augen unterscheiden können, wenn nicht die Farblosigkeit der Zellwände und das Dichtzusammenliegen derselben die Erkennung der einzelnen sehr erschwerte. Bei gekochten mehligen Kartoffeln sind die wegen ihrer Undurchsichtigkeit besser unterscheidbaren Mehltheilchen weiter nichts wie die isolirten Zellen. Durch das Mikroskop unterscheiden wir also Zellwände, Stärke und wässerige Flüssigkeit. In der letzteren weist die chemische Untersuchung verschiedene aufgelöste feste Substanzen nach, nämlich: Dextrin, Zucker, Extractivstoffe (Farbstoff, Saponin, Gerbstoff 2c.), Aepfelsäure, Eiweiß, leguminartige Substanz, Asparagin, Salze; auch ist eine geringe Menge fett- und wachsartiger Substanz vorhanden. Das relative Verhältniß der Haupt- und Nebenbestandtheile ist je nach der Varietät der Kartoffel, ihren Culturbedingungen und anderen Umständen sehr verschieden. Als durchschnittliche, die Zusammensetzung nach Gewichtsprocenten ausdrückende Zahlen können wir annehmen 75 Theile Wasser, 17 Stärke, 1,75 Fasern (Zellwände incl. 0,4 Schalen), 2,4 stickstoffhaltige Substanzen (worunter etwa die Hälfte Eiweiß und 0,1 Asparagin), 2,1 Dextrin und Zucker, 0,75 Extractivstoffe, 1,0 mineralische Substanzen. Bei den besten Sorten und den günstigsten Culturbedingungen kann die Menge der gesammten festen Substanzen bis zu

32 Procent und unter ihnen die Menge der Stärke bis zu 24 Procent steigen, umgekehrt aber beides heruntergehen bis zu 18, resp. 10 Procent. Seitdem durch die Kartoffelkrankheit die Cultur der spätreifenden, also eine lange Vegetationsperiode gebrauchenden und darum gehaltvolleren Varietäten aufgehört hat, lohnend zu sein, ja sogar frühzeitigere Sorten ihre volle Ausbildung nicht mehr erreichen, kann das angegebene mittlere Verhältniß schon als ein sehr günstiges angesehen werden, wonach also in 100 Kilogr. Kartoffeln 17 Kilogr. Stärke enthalten sein würden. Dieser Stärkegehalt und die durchschnittlichen Ernteerträge, welche eine bestimmte Bodenfläche liefert, lassen die Kartoffel als dasjenige unter den einheimischen Culturgewächsen erscheinen, durch welches von einer gegebenen Oberfläche die größte Menge Stärke producirt wird. Nehmen wir von der Hektare auch nur 300 Centner Kartoffeln und in diesen 17 Procent Stärke, so würde einem solchen Ernteertrage die Ausbeute von 51 Centnern Stärke entsprechen, während dieselbe Bodenfläche durch Weizen, von welchem sie 36 Centner producirt, nur 23,5 Centner Stärke liefert. — Es ist leicht begreiflich, daß es im Interesse der Stärkefabrikation der Mühe werth sei, von einer zu verarbeitenden Sorte Kartoffeln den Stärkegehalt vorher genau zu ermitteln. Diese Ermittelung kann geschehen, indem man eine oder mehrere gewogene Kartoffeln mit besonderer Sorgfalt derselben Procedur unterwirft, durch welche im Großen die Stärke fabricirt wird; solches Verfahren ist aber theils etwas umständlich, theils nicht ganz zuverlässig, da durch das stattfindende Zerreiben nicht alle Zellen zerrissen werden, mithin der in den unzerkleinerten Zellen gebliebene Stärkegehalt der Abscheidung und quantitativen Bestimmung entgeht. Das einfachste und zugleich zuverlässigste Verfahren, die Kartoffeln zu prüfen, beruht darauf, daß dem größeren Stärkegehalte ein größeres specifisches Gewicht entspricht. Hat man nun ein für alle Mal das Verhältniß des specifischen Gewichtes zum Stärkegehalte durch besondere Versuche festgestellt, so braucht man nur von einer zu untersuchenden Kartoffelprobe das specifische Gewicht zu ermitteln und dieses mit jener Verhältnißzahl zusammenzustellen. Um das specifische Gewicht der Kartoffeln schnell zu bestimmen, kann man in zweierlei Weise verfahren. Das erste Verfahren ist von Schulze und Fresenius angegeben: Man wirft eine Anzahl der zu prüfenden Kartoffeln in Wasser, welches sich in einem hinreichend geräumigen Glashafen befindet und in welchem die Kartoffeln, weil sie ein größeres specifisches Gewicht wie das Wasser besitzen, untersinken. Hierauf gießt man nun zu dem Wasser unter fortgesetztem Umrühren allmälig von einer concentrirten Kochsalzlösung so lange hinzu, bis die Kartoffeln oder wenigstens die meisten derselben sich vom Boden des Gefäßes erheben und in der Flüssigkeit schweben bleiben. Diese haben genau dasselbe specifische Gewicht wie das so entstandene Gemisch von Wasser und Kochsalzlösung, während die dann noch am Boden liegen gebliebenen ein größeres, die an die Oberfläche der Flüssigkeit emporgestiegenen ein geringeres specifisches Gewicht haben. Prüft man nun das specifische Gewicht der Flüssigkeit mittelst eines empfindlichen Saccharometers, so erfährt man also zugleich dasjenige der

Mehrzahl von den der Prüfung unterworfenen Kartoffeln, d. i. denjenigen, welche mitten in der Flüssigkeit schweben. Selbstverständlich läßt sich jede einzelne Kartoffel besonders derselben Prüfung unterwerfen. Statt des Saccharometers kann man auch ein Aräometer anwenden, dessen Grade unmittelbar specifische Gewichte anzeigen; man hat dann die Reduktion der Saccharometergrade auf specifische Gewichte nicht nöthig; die Skala am Aräometer darf aber, damit das Instrument hinreichend empfindlich sei, nur die specifischen Gewichte von höchstens 1,050 bis 1,130 umfassen. Nachstehende Tabelle giebt die Vergleichung der Saccharometergrade mit den entsprechenden specifischen Gewichten.

Saccharometergrade	Spec. Gewicht	Saccharometergrade	Spec. Gewicht
14,5	1,056	22,5	1,094
15	1,061	23	1,097
15,5	1,063	23,5	1,099
16	1,065	24	1,101
16,5	1,068	24,5	1,103
17	1,070	25	1,106
17,5	1,072	25,5	1,108
18	1,074	26	1,110
18,5	1,077	26,5	1,113
19	1,079	27	1,115
19,5	1,081	27,5	1,118
20	1,083	28	1,120
20,5	1,085	28,5	1,122
21	1,088	29	1,125
21,5	1,090	29,5	1,127
22	1,092	30	1,129

Das Verhältniß zwischen dem specifischen Gewichte und sowohl dem Stärkegehalte als den Procenten gesammter trockner Substanz der Kartoffeln ist empirisch ermittelt worden. Aus diesen Verhältnißzahlen und den durch Rechnung gefundenen Mittelgliedern hat Balling eine Tabelle entworfen, die bisher allgemein benutzt wurde. In jüngster Zeit hat Heidepriem (landw. Versuchsstat. XX, pag. 15) eine neue Tabelle veröffentlicht, die jedenfalls vor der älteren Balling'schen den Vorzug verdient, da die ihr zu Grunde gelegten analytischen Bestimmungen nach neueren zuverlässigeren Methoden ausgeführt sind. Wir lassen letztere hier folgen:

Specifisches Gewicht	Stärke	Trocken-substanz	Specifisches Gewicht	Stärke	Trocken-substanz
1,060	7,09	14,36	1,103	16,31	23,53
1,061	7,35	14,57	1,104	16,52	23,74
1,062	7,57	14,79	1,105	16,74	23,96
1,063	7,78	15,00	1,106	16,95	24,17
1,064	7,99	15,21	1,107	17,16	24,38
1,065	8,20	15,42	1,108	17,37	24,59
1,066	8,42	15,64	1,109	17,59	24,81
1,067	8,63	15,85	1,110	17,82	25,02
1,068	8,84	16,06	1,111	18,01	25,23
1,069	9,06	16,28	1,112	18,23	25,45
1,070	9,27	16,49	1,113	18,44	25,66
1,071	9,48	16,70	1,114	18,66	25,88
1,072	9,70	16,92	1,115	18,87	26,09
1,073	9,91	17,13	1,116	19,08	26,30
1,074	10,12	17,34	1,117	19,29	26,51
1,075	10,33	17,55	1,118	19,50	26,72
1,076	10,55	17,77	1,119	19,71	26,93
1,077	10,76	17,98	1,120	19,93	27,15
1,078	10,97	18,19	1,121	20,14	27,36
1,079	11,19	18,41	1,122	20,36	27,58
1,080	11,40	18,62	1,123	20,56	27,78
1,081	11,61	18,83	1,124	20,78	28,00
1,082	11,83	19,05	1,125	21,00	28,22
1,083	11,94	19,26	1,126	21,21	28,43
1,084	12,25	19,47	1,127	21,32	28,64
1,085	12,46	19,68	1,128	21,63	28,85
1,086	12,68	19,90	1,129	21,85	29,07
1,087	12,89	20,11	1,130	22,06	29,28
1,088	13,11	20,33	1,131	22,27	29,49
1,089	13,33	20,55	1,132	22,49	29,71
1,090	13,54	20,67	1,133	22,70	29,92
1,091	13,75	20,95	1,134	22,91	30,13
1,092	13,97	21,19	1,135	23,13	30,35
1,093	14,18	21,40	1,136	23,34	30,56
1,094	14,39	21,61	1,137	33,55	30,77
1,095	14,61	21,83	1,138	23,76	30,98
1,096	14,82	22,04	1,139	23,92	31,19
1,097	15,03	22,25	1,140	24,18	31,40
1,098	15,24	22,46	1,141	24,39	31,61
1,099	15,46	22,68	1,142	24,61	31,83
1,100	15,67	22,89	1,143	24,82	32,04
1,101	15,88	23,10	1,144	25,03	32,25
1,102	16,10	23,32	1,145	25,24	32,46

Eine zweite Methode beruht auf demselben Principe, welches bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes fester Körper überhaupt in Anwendung kommt, indem man erst das Gewicht der Körper in der Luft und dann im Wasser ermittelt. Man bedient sich zu diesem Zwecke eigens construirter Wagen, und nimmt stets 5 Kilogramm der zu unter-

suchenden Kartoffeln. Da diese Methode zuverlässiger ist als die erstere und auch schon weit mehr in Anwendung kommt, so geben wir nachstehend auch die ebenfalls von Heidepriem a. a. O. mitgetheilte (nach seinen Versuchen umgerechnete Balling'sche) Tabelle, deren Anwendung sich leicht ergiebt.

Unter Wasser wiegen je 5 Kilogr. Kartoffeln Gramm	Procentischer Gehalt an Stärke	Procentischer Gehalt an Trockensubstanz	Unter Wasser wiegen je 5 Kilogr. Kartoffeln Gramm	Procentischer Gehalt an Stärke	Procentischer Gehalt an Trockensubstanz
630	25,07	32,29	455	15,97	23,19
625	24,81	32,03	450	15,71	22,93
620	24,55	31,77	445	15,45	22,67
615	24,29	31,51	440	15,19	22,41
610	24,03	31,25	435	14,93	22,15
605	23,77	30,99	430	14,67	21,89
600	23,51	30,73	425	14,41	21,63
595	23,25	30,47	420	14,15	21,37
590	22,99	30,21	415	13,89	21,11
585	22,73	29,95	410	13,63	20,85
580	22,45	29,69	405	13,37	20,59
575	22,21	29,43	400	13,11	20,33
570	21,95	29,17	395	12,85	20,07
565	21,69	28,91	390	12,60	19,82
560	21,43	28,65	385	12,34	19,55
555	21,17	28,39	380	12,08	19,30
550	20,91	28,13	375	11,82	19,03
545	20,65	27,87	370	11,56	18,78
540	20,39	27,61	365	11,30	18,55
535	20,13	27,35	360	11,04	18,26
530	19,87	27,09	355	10,78	18,00
525	19,61	26,83	350	10,52	17,73
520	19,35	26,57	345	10,26	17,48
515	19,09	26,31	340	10,00	17,22
510	18,83	26,05	335	9,74	16,96
505	18,57	25,79	330	9,48	16,71
500	18,31	25,53	325	9,21	16,43
495	18,05	25,27	320	8,95	16,17
490	17,79	25,01	315	8,69	15,91
485	17,53	24,75	310	8,43	15,65
480	17,27	24,49	305	8,17	15,39
475	17,01	24,23	300	7,91	15,13
470	16,75	23,97	295	7,65	14,87
465	16,49	23,71	290	7,39	14,61
460	16,23	23,45	285	7,13	14,35
			280	6,87	14,09

Die Abscheidung der Stärke aus den Kartoffeln verlangt zunächst eine solche Zerkleinerung der Zellmassen, ein solches Zerreißen der Zellwände, daß der Zellinhalt entleert wird, und mit ihm die Stärkekörnchen herausgespült werden können. Dieser Operation muß die Reinigung der Oberfläche der Kartoffeln von den adhärirenden erdigen Theilen voraus-

gehen. Es dient dazu eine besondere Waschmaschine, bestehend aus einer von Latten gebildeten Trommel, welche um ihre Axe bewegt werden kann und auf einem mit Wasser gefüllten hölzernen Kasten so aufruht, daß sie mit der unteren Hälfte in das Wasser eintaucht. Das Einschütten geschieht durch den vor dem einen Ende der Trommel befestigten Rumpf, und die Entleerung am entgegengesetzten Ende, nach welchem die Kartoffeln während des Umdrehens der Trommel von selbst hinrollen. Zum Zerreiben der Kartoffeln dienen Vorrichtungen oder Maschinen, deren zweckmäßigste Construction je nach dem Umfange des Fabrikationsbetriebes sehr verschieden sein kann. Wie in kleinem Maßstabe in den Haushaltungen mit dem Reibeblech verfahren wird, ist allgemein bekannt. Nur da, wo vorhandene Arbeitskräfte zeitweise nicht vortheilhafter zu verwerthen sind, kann von einer Benutzung dieses zeitraubenden Verfahrens die Rede sein. Die zu fabrikmäßigem Betriebe dienende einfachste und wohlfeilste Vorrichtung besteht aus einer mit Rauchblech beschlagenen hölzernen Walze, welche mit der unteren Hälfte in Wasser taucht, und mittelst einer Kurbel um ihre Axe bewegt wird. Der oberhalb der Walze angebrachte Rumpf nimmt die zu zerreibenden Kartoffeln auf, und diese drücken durch ihr eigenes Gewicht gegen die Walze. Von besonderer Bedeutung ist dabei die Stellung des unteren Rumpftheiles gegen die Walze, und namentlich der Winkel, welchen die betreffende Rumpfwendung mit der Walze an der Seite, nach welcher hin die Umdrehung geschieht, bildet. Dieser Winkel muß sich leicht und genau einstellen lassen, so daß daselbst kein unwirksamer oder kraftverschwendender Druck ausgeübt wird, die Kartoffeln vielmehr an dieser Stelle weder in rotirende Bewegung kommen, noch zerquetscht, sondern, so wie es gerade nöthig ist, von den Zähnen des Rauchbleches erfaßt werden. Hat dieser Apparat die richtigen Dimensionen und ist er gut gearbeitet, so können 3 Mann damit in einer Stunde 100 Kilogr. Kartoffeln zu feinem Brei zerreiben. — Der größere unausgesetzte Fabrikbetrieb erfordert vollkommnere Einrichtungen. Zu den für diesen Zweck bewährtesten Reibemaschinen gehört die von Thierry für die Runkelrübenzuckerfabrikation construirte und nach ihm benannte. Sie wird mittelst eines Zwischengeleges durch Maschinenkraft in Bewegung gesetzt; der Haupttheil davon ist ein Cylinder von 14 Zoll Länge und 20 Zoll Durchmesser, an dem Umfange parallel der Axe mit Sägeblättern in halbzölliger Entfernung besetzt, und von einem Mantel eingeschlossen, welcher sich nach der einen Seite hin zu einem in der Mitte getheilten Fache öffnet; in dieses wirft man die Kartoffeln, so daß sie auf ein schräg und dicht gegen die Oberfläche der Walze gerichtetes Brett zu liegen kommen, und während die Walze sich mit einer Geschwindigkeit von 500—600 Umdrehungen in einer Minute um ihre Axe dreht, mittelst hölzerner Handhaben gegen die gezähnte Peripherie herabgedrückt werden. Das Reibsel wird durch die große Schwungkraft beständig von der Walze abgeschleudert in das untergestellte Gefäß, und die Reinigung der Oberfläche von dem adhärirenden Brei noch mehr befördert durch einen dünnen Wasserstrahl, welcher auffließt. — Die Trennung der Fasern des Breies von der

Stärke und den löslichen Stoffen geschieht durch Siebvorrichtungen mit Hülfe von Wasser, welches die Stärke nebst den Saftbestandtheilen durch die Maschen des Siebes hindurchwäscht, während die Fasern auf dem Siebe zurückbleiben. Die einfachste Vorrichtung dieser Art ist ein Bottich mit einem Rahmen oder Latten, welche etwa $1/2$ Fuß unterhalb des Randes etwas schräg eingelegt sind, und mit Wasser bis etwas über den Rahmen gefüllt, so daß, wenn auf diesen Siebe aufgelegt werden, dieselben zum Theil aus dem Wasser hervorragen. Die Siebe sind aus feinem Messingdraht, die feinsten auch wohl aus Seide geflochten, und kommen minder feinmaschige zuerst in Anwendung, indem man portionsweise den Brei auf dieselben wirft, und ihn mit den Händen so lange knetet, bis die Stärke ausgewaschen ist. Diese senkt sich in dem Wasser zu Boden, während die Saftbestandtheile gelöst bleiben, und durch Einwirkung der Luft zum Theil verändert werden, wie schon aus der dunklen Färbung hervorgeht, welche das Wasser annimmt. Da unter denselben eiweißartige Substanzen und auch andere zur thierischen Ernährung taugliche Stoffe enthalten sind, so ist das Waschwasser wegen seines Futterwerthes in Betracht zu ziehen, und kann unbedenklich zur Tränke oder zum Anmischen trockenen Futters für Kühe dienen. Um seinen Werth in dieser Beziehung richtig zu veranschlagen, ist zu beachten, daß 100 Kilogr. Kartoffeln etwa 4,75 Kilogr. löslicher Stoffe der Art enthalten. Wird nun zum ersten Auswaschen des Breies auf 100 Kilogr. Kartoffeln die vierfache Gewichtsmenge Wasser angewandt und bringen wir dabei die 75 Kilogr. Wasser, welche in den Kartoffeln selbst enthalten sind, mit in Anschlag, so würde das Waschwasser etwa 1 Procent von jenen Stoffen gelöst enthalten. — Die Stärke setzt sich am Boden des Bottichs fest zusammen, und bedarf, um so weit gereinigt zu werden, daß sie nach dem Trocknen blendend weiß erscheint, wiederholter Auswaschung. Man rührt sie zu diesem Behufe mit reinem Wasser an, schlägt sie durch möglichst feine Siebe, um auf diesen die feineren Fasern und andere zufällige Verunreinigungen zurückzuhalten, und nachdem sie sich wieder abgesetzt hat, wiederholt man das Aufrühren in reinem Wasser so oft, bis sie genügend gereinigt ist, trennt auch wohl noch zuletzt nach dem Ablassen des Wassers die minder reine obere Schicht als besonderes Fabrikat von geringerer Qualität. — Die Fasern vom ersten Auswaschen sind je nach den Leistungen der Reibe von größerer oder geringerer Feinheit, und danach in umgekehrtem Verhältniß von verschiedenem Futterwerthe. Würden sie nur aus zerrissenen Zellwänden bestehen, so wäre der Werth derselben als Futtermaterial nur gering; das Mikroskop belehrt uns aber darüber, daß in den ausgewaschenen Fasern noch viel unzerrissene Zellen mit ihrem ganzen Gehalte an Stärke und selbst ganze zusammenhängende Partieen solcher Zellen enthalten sind. Daher beträgt auch die Menge der ausgewaschenen Fasern meist weit über 1,75 Proc. vom Gewichte der Kartoffeln, und im Futterwerthe bleiben dieselben nach Maßgabe ihrer trockenen Substanz nicht viel hinter einem gleichen Gewichte trockener Kartoffelsubstanz zurück. — Statt des beschriebenen einfachen Apparates zum Auswaschen des Breies sind für größeren

Fabrikationsbetrieb die auf Arbeitersparniß berechneten und verhältnißmäßig wenig Raum in Anspruch nehmenden Maschinen zu empfehlen, deren nähere Beschreibung in technischen Lehrbüchern nachzusehen ist.

Die aus Wasser abgesetzte Stärke enthält ungefähr 50 Procent Wasser, welches mechanisch daran haftet und die einzelnen Körnchen zusammenleimt, so daß die nasse Kartoffelstärke zusammenhängende feste Massen bildet, welche aber beim Trocknen auseinanderfallen oder wenigstens sehr mürbe und bröckelig werden. Da das Abdünsten jener 50 Procent Wasser besondere Arbeit und Unkosten verursacht, die Kartoffelstärke aber manche Verwendungen findet, wozu sie nicht trocken zu sein braucht, dieselbe auch, namentlich wenn sie sorgfältigst und mit recht reinem Wasser ausgewaschen war, ohne Nachtheil für ihre Beschaffenheit naß aufbewahrt und versandt werden kann, so unterläßt man das Trocknen häufig, und hat dann nur nöthig, den Wassergehalt genau zu berücksichtigen. Das Trocknen kann allerdings an der freien Luft geschehen, erfordert aber, selbst wenn die Stärke dünn ausgebreitet starkem Luftzuge ausgesetzt ist, viel Zeit, und wird daher am besten in besonderen Trockenstuben bewerkstelligt, welche durch ein System von Dampfröhren oder mit heißer Luft geheizt werden und mit gehörigen Abzügen zur Entfernung der Wasserdämpfe versehen sind. Wesentlich dabei ist, daß die Temperatur in diesen Trockenräumen nicht so hoch steige, daß die Stärke verkleistern könnte. Man läßt sie daher nicht über 40° C. steigen.

§. 150. Weizenstärke-Fabrikation. Von den einheimischen Culturgewächsen dient außer der Kartoffel hauptsächlich nur Weizen als Material zur Stärkefabrikation, hierzu geeignet sowohl wegen seines relativ reichen Stärkegehaltes, als auch darum, weil er eine besonders reine und zu vielen Zwecken anwendbare Stärke liefert, und die Abfälle besser als von andern mehligen Früchten zu verwerthen sind. Zum Verständniß der einzelnen Operationen ist es nöthig, daß wir uns zuerst die Zusammensetzung des Weizens vergegenwärtigen. Die beiden für unsere Betrachtung wichtigsten und zugleich der Menge nach prävalirenden Bestandtheile des Weizens sind Stärke und Kleber. Ihre Menge wechselt nach Varietät, Klima, Boden, Dünger, und zwar im Allgemeinen so, daß größerem Klebergehalte ein geringerer Gehalt an Stärke und umgekehrt entspricht. 100 Gewichtstheile lufttrockenen Weizens enthalten durchschnittlich:

17,0	Kleber und Eiweiß (von letzterem etwa 1 bis 1,5),
53,0	Stärke,
12,0	Pflanzenfaser (Hülsen, Zellmembranen des Albumens und Keim des Embryos),
3,0	lösliche stickstofffreie organische Substanz, welche sich bei Behandlung mit Wasser leicht in Dextrin und Zucker verwandelt,
0,5	ölige Substanz (Fett),
13,0	Wasser,
1,5	Asche,
100,0	

Der Klebergehalt steigt jedoch bei manchem Weizen über 22 Proc. und erniedrigt sich unter 14 Proc., während die Stärkeprocente zwischen 40 und 70 Proc. schwanken können. Bei dieser großen Differenz in dem Gehalte an den für die Rentabilität der Fabrikation wesentlich in Betracht kommenden Bestandtheilen hat der Fabrikant beim Einkauf des Weizens diesen Umstand sehr zu berücksichtigen. Leider existiren noch keine befriedigenden Methoden, nach welchen der Weizen rasch und sicher auf seine Hauptbestandtheile untersucht werden könnte, und welche daher dem Techniker empfohlen werden dürften. Er läßt sich in seinem Urtheile hauptsächlich durch äußere Merkmale leiten, indem er den vollen dünnschaligen Weizen mit weißem mehligen Bruch für den stärkereicheren, den glasigen für den kleberhaltigeren und denjenigen mit eingeschrumpftem Korn für den überhaupt geringeren hält. — Da die Weizenstärke-Fabrikation kein eigentlich landwirthschaftliches Gewerbe ist, vielmehr meistens an Getreidemarktsorten betrieben wird, wo die Ausdehnung des Betriebes sich besser den Handelsconjuncturen anpassen kann, der Landwirth dagegen bei der Weizencultur mehr die Höhe des Ertrages als die Qualification für die Stärkefabrikation zu berücksichtigen hat, so lag es bisher auch weniger im landwirthschaftlichen Interesse, die Culturbedingungen genau zu erforschen, von welchen der größere und geringere Stärkegehalt abhängig ist. Die älteren Hermbstädt'schen Versuche werden noch fast allgemein als maßgebend dafür angesehen, daß durch den stickstoffhaltigen Dünger ein kleberreicherer und stärkeärmerer Weizen producirt wird. Diese mit den damaligen unzureichenden Mitteln der Wissenschaft angestellten Versuche, wenn ihnen auch etwas Wahres zu Grunde liegt, bedürfen jedoch sehr der Ergänzung und Berichtigung; es liegen sogar neuere Beobachtungen vor, welche dem Resultate derselben geradezu widersprechen. Die Schwierigkeit der Gewinnung von Stärke aus Weizen liegt hauptsächlich in den Eigenschaften des Klebers, und die älteren Methoden der Stärkefabrikation waren daher hauptsächlich darauf berechnet, den Kleber zu entfernen, welcher an und für sich unlöslich ist, durch organische Säuren aber, besonders Essigsäure und Milchsäure, theils aufgelöst wird, theils seine klebenden Eigenschaften verliert. Der durch seinen großen Nahrungswerth ausgezeichnete Kleber darf um so weniger verloren gehen, als im Verhältniß zu den hohen Getreidepreisen und theuren Viehfütterungsmaterialien der Handelswerth der Stärke ein niedriger ist. Die Rücksicht auf Gewinnung des Klebers hat daher auch die früher üblichen Verfahrungsarten immer mehr verdrängt. Die ältere und allerdings noch an vielen Orten übliche Methode der Fabrikation besteht in der Hauptsache darin, daß man den durch Schroten oder Quetschen zerkleinerten Weizen in großen Bottichen mit einem Wasserquantum mengt, welches genügt, dem Gemische dünnflüssige Consistenz zu geben. Statt reinen Wassers nimmt man alle folgenden Male einen mehr oder minder großen Theil der von einer vorausgegangenen Procedur gewonnenen sauren Flüssigkeit aus dem abgegohrenen Bottichinhalte, und ersetzt dieses Sauerwasser beim ersten Beginnen der Fabrikation durch Zusatz von Essig oder einem sauerteigähnlichen Gemische.

Das Sauerwasser oder der durch die Einwirkung des Essigs modificirte Kleber wirkt als Gährungs- und Säuerungs-Ferment, so daß der aus dem löslichen stickstofffreien Bestandtheile des Weizens entstandene Zucker sich theils in Milchsäure verwandelt, theils der alkoholischen Gährung unterliegt. Letztere giebt sich durch Kohlensäureentwickelung und die hiervon abhängige äußere Gährungserscheinung zu erkennen; der entstehende Alkohol verwandelt sich aber bald in Essigsäure, so daß deren Geruch immer deutlicher hervortritt. Mit der Vermehrung der Milchsäure und Essigsäure verflüssigt sich der Kleber immer mehr, erleidet aber auch dabei eine partielle Zersetzung, und je weiter diese vorschreitet, um so mehr nimmt der ganze Proceß den Charakter einer sogenannten fauligen Gährung an: es entwickeln sich zugleich mit der Kohlensäure übelriechende Gase, und durch das Mikroskop erkennt man in der gährenden Masse außer der Stärke, den zerrissenen Zellpartien und formlosen Klebermassen hauptsächlich Vibrionen, Hefepilze und andere Pilzalgen. Die in dem ersten Gährungsstadium an die Oberfläche zu einer festen Decke emporgehobenen unlöslichen Substanzen sinken allmälig wieder in die Flüssigkeit zurück, und letztere klärt sich mit dem Aufhören der Gährungserscheinungen. Nachdem dieses Stadium, je nach der Temperatur, rascher oder langsamer, nämlich innerhalb eines Zeitraumes von 1—3 Wochen, erreicht ist, wird der ganze Bottichinhalt in dicht gewebte leinene oder hanfene Säcke gefüllt, und diese in einem besonderen Behälter durch Treten mit den Füßen ausgeknetet. Die herausgepreßte milchige Flüssigkeit zapft man nach einiger Zeit ab, wiederholt das Kneten der Masse unter Zusatz frischen Wassers noch einige Male, und behält auf diese Weise in den Säcken nur Hülsen und sonstige Zellmassen nebst einer Partie unzersetzten Klebers, während in der abgelaufenen milchigen Flüssigkeit die Stärke suspendirt ist. Auf den feinen Sieben, durch welche man sie hindurchlaufen läßt, bleiben die noch beigemengten gröberen Unreinigkeiten; aus der abgelaufenen Flüssigkeit setzen sich die Stärkekörnchen nebst den feinen verunreinigenden Beimengungen (Hülsenpartikelchen, Kleberteilchen ꝛc.) nieder, und bilden am Grunde der zu dieser Sedimentirung bestimmten Setzfässer einen Bodensatz, dessen obere Schicht mißfarbig und mit jenen Beimengungen am meisten verunreinigt ist, weshalb man sie, nachdem das darüber stehende Sauerwasser abgezapft ist, besonders abnimmt, um sie zu einem geringeren Stärkefabrikate (Schabstärke) zu verarbeiten. Die darunter liegende schon ziemlich weiß aussehende Stärkemasse wird mit reinem Wasser aufgerührt, zum Sedimentiren hingestellt und mit dem Bodensatze wiederholt in gleicher Weise verfahren, bis alle verunreinigenden löslichen Beimengungen entfernt sind. Das Trocknen geschieht in ähnlicher Weise wie bei der Kartoffelstärke, und wird entweder mit formlosen Massen vorgenommen, oder man formt die noch feuchte Weizenstärke zu dünnen Stängelchen, welche nach dem Trocknen ihre cylindrische Gestalt behalten, da die Weizenstärkekörnchen, vielleicht vermöge eines kleinen Restes adhärirenden Klebers, etwas aneinander haften.

Vom Kleber geht bei dem beschriebenen Fabrikationsverfahren durch

Zersetzung und Auflösung ein nicht geringer Theil verloren, indem er in das Sauerwasser und die Waschwässer übergeht; der in den Knetsäcken zurückbleibende Antheil ist auch partiell zersetzt, wenigstens mit übelriechenden Fäulnißprodukten verunreinigt, und daher als Futtermaterial von geringerem Werthe, als wenn er diese Umänderung nicht erfahren hätte. — Die neueren Methoden der Weizenstärkefabrikation umgehen den Gährungsproceß ganz, oder beschränken ihn wenigstens so weit, daß der Kleber nicht darunter leidet. Nach dem Martin'schen Verfahren verwandelt man den Weizen in Mehl, formt aus diesem mit wenig Wasser Teigmassen von je 5 bis 6 Kilogramm, welche auf feine Siebe gebracht, und während sie auffließenden feinen Wasserstrahlen ausgesetzt sind, mit den Händen gelinde ausgeknetet werden, bis alle Stärke durch das Sieb gegangen ist, während der Kleber zurückbleibt. Derselbe beträgt bei 38 Proc. Wassergehalt $^1/_4$ vom Gewichte des angewandten Mehls, und ist einer mannigfaltigen Verwendung fähig, nicht nur zur Viehfütterung, sondern auch zur Zusammensetzung von Nahrungsmitteln für Menschen. Das Trocknen des Klebers geschieht nach Véran's Vorschlag, indem er mit seinem gleichen Gewichte Mehl vermischt zu dünnen Streifen ausgestreckt und sodann durch eine eigenthümliche Walzenvorrichtung zu länglichen Klümpchen zerzupft wird, welche, mit Mehl bestäubt, in besonderen Trockenräumen durch einen Luftstrom von 30 bis 40° getrocknet werden.

Außer Kartoffeln und Weizen werden noch Reis und Mais zur Gewinnung von Stärke im Großen benutzt. Der Reis enthält 70 bis 75 Procent Stärke; er wird zur Abscheidung des Klebers mit schwacher Natronlauge macerirt, gewaschen, zwischen Walzen gequetscht, und durch Sieben und Waschen gereinigt. Aus der Macerirungsflüssigkeit wird durch Neutralisiren mit Schwefelsäure der Kleber niedergeschlagen und als Viehfutter verwandt. — Der Mais, welcher gegen 63 Procent Stärke enthält, wird in den Ländern, in denen sein Anbau stark betrieben wird, ebenfalls viel zur Gewinnung von Stärke benutzt; die Maisstärke kommt unter dem Namen Maizena in den Handel. Auch aus den Roßkastanien gewinnt man, besonders in Frankreich, Stärke, der sich aber ein gewisser bitterer Geschmack nicht entziehen läßt.

§. 151. Zusammensetzung, Form und Structurverhältnisse der Stärke. In der elementaren Zusammensetzung stimmt die Stärke mit der Cellulose genau überein, und da das Molekulargewicht derselben eben so wenig wie dasjenige der Cellulose eine directe Bestimmung zuläßt, so lange keine nach bestimmtem Verhältniß zusammengesetzten Verbindungen derselben mit anderen Substanzen von bekanntem Molekulargewicht vorliegen, so muß die in der Ueberschrift gegebene Formel oder ein Vielfaches derselben vorläufig bestehen bleiben.

Zur näheren Charakterisirung der Stärke kommt zunächst das Gestaltungsverhältniß in Betracht, welches sie bei ihrem Vorkommen in den Pflanzen darbietet. Sie kommt stets in organisirter Form vor, und zwar in einfachen oder zusammengesetzten Körnern. Diese Körner haben für jede Pflanze einen mehr oder weniger eigenthümlichen Gestaltungs-

typus, so daß das Mikroskop zur Erkennung und Unterscheidung einzelner Stärkesorten dienen kann, ob z. B. Weizenstärke mit Kartoffelstärke vermischt sei, ob ein Arrowroot echt und rein und welcher Art es sei. — Das Auftreten der Stärke in Form einfacher oder einzelner Körner ist das gewöhnliche. Diese Körner bieten die mannigfaltigsten Gestalten dar, von den rein kugeligen bis zu den durchaus unregelmäßigen. Je kleiner sie sind, um so mehr nähern sie sich meist der Kugelgestalt, wie in den Mohrrüben, im Holz der Bäume, in den Blättern (als Träger des Chlorophylls). Der Eigestalt sich nähernd, bald mehr oval, bald so, daß ein spitziges Ende einem stumpferen gegenübersteht, sind die Stärkekörner in der Kartoffel, flachgedrückt linsenförmig in unseren Getreidearten, abgerundet polyëdrisch im Mais, rundlich oder oval in den Hülsenfrüchten. Ziemlich regelmäßig oval, aber etwas flachgedrückt sind sie in dem Rhizom der Cannaarten, z. B. der das ostindische Arrowroot liefernden Canna leucorrhiza. Scharfkantig polyëdrisch und zugleich sehr klein sind sie im Reis, muschelförmig in den Zwiebeln der größeren Liliaceen, plattscheibenförmig im Ingwer, stabförmig oder durchaus unregelmäßig in dem Milchsafte der Euphorbien. — Zusammengesetzte Körner finden sich u. A. in den Colchicum-Arten, in dem Rhizom der Marantaceen, z. B. der das gemeine westindische Arrowroot liefernden Maranta arundinacea; ferner in den Knollen von Jatropha Manihot. Bei den aus dem Marke von Sagus Rumphii und anderen Sagus-Arten stammenden Sago sind mehrere kleinere Körnchen mit einem größeren zusammengewachsen. — Die größten Stärkekörnchen haben einen Durchmesser von 0,185 Millimeter, lassen sich also mit bloßen Augen unterscheiden. Von da ab begegnen wir allen Abstufungen der Größe bis zu Körnchen von solcher Kleinheit, daß sie durch das Mikroskop kaum gegemessen werden können. Kartoffelstärkekörnchen hat man von 0,14 bis 0,185 Millimeter gemessen; der Durchmesser der Körner aus Runkelrübensamen beträgt nur 0,004, derjenige der Stärkekörner aus den Samen von Chenopodium quinoa sogar nur 0,002 Millimeter. Aehnlich den Formumrissen ist auch die durchschnittliche Größe für jede Stärkeart bis zu einem gewissen Grade typisch, so daß z. B. im Reis nur ganz kleine, in manchen Pflanzen nur oder wenigstens überwiegend größere, in anderen größere und kleinere Körnchen gleichmäßig gemischt neben einander vorkommen.

Außer der Gestalt und der Größe sind auch noch die Structurverhältnisse der Stärkekörner zu berücksichtigen. Obschon sie zuweilen durch ihre ganze Masse hindurch homogen erscheinen, so bieten sie doch meistens bei genauerer mikroskopischer Betrachtung ein streifiges oder sonstiges Ansehen dar, welches darauf schließen läßt, daß sie keineswegs von außen nach innen gleichmäßig dicht oder gleich beschaffen sind. Die ungleiche Dichtigkeit von außen nach innen oder von einer Seite nach der andern hin wird durch das Verhalten im polarisirten Lichte bewiesen. Gewöhnlich beobachtet man, und zwar deutlich bei getrocknet gewesener Stärke, um einen excentrisch liegenden Punkt herum concentrische oder excentrische Streifen, von welchen, indem man die Körnchen, während sie

auf dem Objectträger des Mikroskops in rollender Bewegung sind, betrachtet, leicht die Ueberzeugung gewonnen werden kann, daß sie nicht der Oberfläche angehören, sondern einer concentrischen, resp. excentrischen Schichtung entsprechen, welche zugleich die Entstehung und Vergrößerung jedes Stärkekörnchens dahin deuten läßt, daß die erste Anlage dazu von einem Punkte ausging, und um diesen herum in abwechselnden Schichten die Stärkesubstanz periodisch abgelagert wurde. Die Begrenzungen dieser Schichten zeichnen sich als mehr oder minder scharfe Contouren. Erhitzt man trockene Stärke bis zu der Temperatur, wobei sie anfängt gelb zu werden, so lösen sich bei nachheriger Behandlung mit Wasser die einzelnen Schichten von einander ab. Außerdem hat man sich noch durch das Verhalten der einzelnen Schichten gegen solche Stoffe, von welchen die Stärke in auflösliche Verbindungen umgewandelt wird, davon überzeugt, daß bei jeder Schicht der äußere Theil dichter ist als der dem Centrum des Stärkekornes zugekehrte. Zu den Stärkearten mit besonders deutlicher Schichtung gehört die Kartoffelstärke. Die Zahl der Schichten ist hier durchschnittlich zwischen 10 und 20. Der Punkt, um welchen herum die Schichten gelagert sind, liegt bei der Kartoffelstärke und ähnlich gestalteten Stärkeformen in der Nähe des spitzen Endes der Körnchen. Es erscheint hier bei oberflächlicher Betrachtung als ein Kern, mit den besten mikroskopischen Hülfsmitteln aber als eine mit dünnerer Substanz erfüllte kleine Höhle. Letzteres zeigt sich am deutlichsten bei der Stärke in den Zwiebeln einiger Liliaceen. Bei langsamer Einwirkung von Schwefelsäure sieht man den Kern in ein sich ausdehnendes Luftbläschen übergehen. — In dem Bohnen- und Erbsen-, überhaupt Hülsenfruchtmehl zeichnen sich die getrockneten Stärkekörnchen durch einen sternförmigen Riß in den inneren Schichten aus. Letztere sind hier, sowie im Getreide-Stärkemehl, theils minder deutlich, theils gar nicht erkennbar. Bei der Getreidestärke liegt die dem Kern entsprechende Stelle bald central, bald excentrisch, und ist bald klein und rundlich, bald länglich, bald sternförmig aufgerissen.

Von besonderem Interesse ist noch das mikroskopische Verhalten, welches die Stärke darbietet, wenn sie in der lebenden Pflanze wieder aufgezehrt wird, wie es z. B. beim Keimen mehliger Früchte geschieht, und an einer auskeimenden Kartoffel am besten beobachtet werden kann, während künstliche Auflösungsmittel denselben Vorgang auf keine Weise hervorbringen können: die Stärkekörnchen werden nämlich nicht excentrisch ihrer Schichtung entsprechend von außen nach innen allmälig aufgelöst, sondern so, daß die Enden des Längsdurchmessers verhältnißmäßig länger widerstehen, wodurch als Uebergangsformen knotige Stäbchen entstehen, welche zuletzt auch verschwinden.

§. 152. Eigenschaften der Stärke. Das physikalisch-chemische Verhalten der Stärke kann je nach dem Grade ihrer Reinheit gewisse Verschiedenheiten darbieten. Die durch bloßes Ausschlämmen und Waschen mit Wasser dargestellte Stärke ist nicht als vollkommen rein anzusehen, sondern enthält zwar geringe, aber doch das Gesammtverhalten etwas modificirende Beimengungen von eiweißartigen fettigen und anderen Sub-

stanzen, welche theils an der Oberfläche der Körnchen haften, theils mit der inneren Masse innig verschmolzen sind. Am reinsten von solchen Beimischungen ist unter den käuflichen Stärkesorten das westindische Arrowroot, weshalb dasselbe zu einzelnen, z. B. medicinischen Zwecken besonders geeignet ist. Die Weizenstärke ist immer etwas kleberhaltig, und auch im Kartoffelmehl lassen sich durch wiederholte abwechselnde Behandlung mit Alkohol, Aether, verdünnten Säuren, Alkalien und Wasser solche Beimengungen nachweisen, nach deren Entfernung die Stärke ein feines weißes glänzendes Pulver darstellt, dessen Theile nach dem Trocknen staubig auseinanderfallen. Ein besonders interessantes Beispiel von dem Anhaften wachsartiger Substanzen an Stärke bieten die Chlorophyllkügelchen in grünen Pflanzentheilen dar, bei welchen der grüne Farbstoff einer wachsartigen Substanz innig adhärirt, und dieser dienen sehr häufig Stärkekörnchen als Unterlage.

Aus dem bisher beschriebenen Verhalten der Stärke geht schon hervor, daß sie in Wasser so gut wie unlöslich ist. Wird dagegen Stärke für sich oder mit feinem Quarzsand zusammengerieben, so löst sich ein geringer Theil davon in Wasser. Den Grund dafür, daß die unverletzten Stärkekörner in Wasser unlöslich sind, haben wir in der dickeren Beschaffenheit der äußeren Hüllen zu suchen. Es scheint nämlich festzustehen, daß die Stärke aus zwei verschiedenen Substanzen besteht, die Granulose und Stärkecellulose genannt werden. Die erstere ist in Wasser löslich und läßt sich fast ganz durch Wasser, noch vollkommener nach Schulze durch eine concentrirte Kochsalzlösung, welche 1 Procent freie Salzsäure enthält, ausziehen. Die dann zurückbleibende unlösliche Stärkecellulose zeigt noch ganz die Structur der Stärkekörner, bildet aber nur einen kleinen Theil der ganzen Masse. Die Menge dieser Cellulose fand Dragendorff bei Kartoffelstärke zu 5,7, bei Weizenstärke zu 2,3 und bei Arrowroot zu 3,1 Procent. — Der Wassergehalt lufttrockener Stärke beträgt 15 bis 20 Procent. Dies und überhaupt das stark hygroskopische Verhalten der Stärke ist sehr in Erwägung zu ziehen, wo es sich um genaue Werthschätzung gegebener Quantitäten derselben handelt. Im luftleeren Raume über Schwefelsäure behält sie 9 Procent Wasser zurück, und erst bei 120° verliert sie das Wasser vollständig, so daß nur für die so scharf getrocknete Stärke die oben angegebene, ihre Zusammensetzung ausdrückende Formel gilt. 100 Gewichtstheile Stärke und 100 Gewichtstheile Wasser nehmen zusammen den Raum von 170 Theilen Wasser ein, so daß 100 Theile Stärke unter Wasser denselben Raum erfüllen wie 70 Theile Wasser. — In Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen ist die Stärke unlöslich, und überhaupt ist sie in keiner Flüssikeit löslich, von welcher sie nicht zugleich chemisch afficirt wird.

In vielfacher Beziehung wichtig ist dasjenige Verhalten der Stärke zum Wasser, durch welches sie in Kleister umgewandelt wird. Dieser Vorgang ist als ein rein mechanischer aufzufassen, und beruht einzig und allein auf einer äußerst feinen mechanischen Zertheilung der ursprünglich dichten Substanz der Stärkekügelchen. Verkleisterte Stärke verhält sich zu unverkleisterter wie Kieselgallerte zu pulverförmiger opaliger Kieselerde.

Die klebrige schleimige Beschaffenheit rührt bei beiden — und dasselbe läßt sich ebenso auch von vielen anderen amorphen festen Stoffen, besonders voluminösen Niederschlägen, z. B. Thonerdehydrat, Eisenhydroxyd rc. aussagen — nur davon her, daß sie, mit Wasser in Berührung in äußerst fein vertheilten Zustand versetzt, entsprechend dieser Zertheilung große Mengen Wasser schwammartig aufnehmen. Die inneren weicheren Partien der Stärkekörnchen sind an und für sich schon dazu disponirt, Wasser aufzusaugen, und mit demselben zu Kleister aufzuquellen. Dies geschieht selbst bei niederer Temperatur, wenn das Wasser keine festen Stoffe gelöst enthält, wie etwa dasjenige der Zellflüssigkeit. Zerquetscht man daher Stärke in einer Reibschale in Berührung mit etwa ihrem doppelten Volumen kalten Wassers, so nimmt sie alsbald schleimige Beschaffenheit an; es findet eine partielle Verkleisterung statt, es nehmen an dieser aber nicht die äußeren dichteren Partien der einzelnen Schichten Theil, sondern nur die inneren weicheren; jene zeigen sich unter dem Mikroskope nur zersetzt, während diese in eine feinflockige granulöse Masse verwandelt sind. Durch Erwärmung, und schon bei 55° beginnend, werden auch die äußeren Schichten dem Eindringen und der aufquellenden Wirkung des Wassers zugänglich. Daher findet die Verkleisterung am vollkommensten statt, wenn man Stärke mit überschüssigem Wasser erhitzt. Unter dem Mikroskope erscheint dieser Vorgang als ausgehend von einer Sprengung der Stärkehüllen. Man kann ihn sehr deutlich verfolgen, indem man die Glasplatte, welche als Objectträger des Mikroskops dient, und auf welcher die Stärke in Berührung mit Wasser, bedeckt mit einer anderen Glasplatte liegt, vom Rande her durch eine daselbst untergehaltene kleine Spiritusflamme allmälig erhitzt; sieht man dann zugleich durchs Mikroskop, so bemerkt man, wenn die Kernstelle der Stärkekörnchen sich ausdehnt, von ihr ausgehend sich ein oder mehrere zackige Risse im Innern des Kornes bilden, indem dieses zugleich anschwillt, und die Risse sich allmälig zu einer großen Höhlung erweitern, bis das Stärkekorn einem sein ursprüngliches Volum vielfach übersteigenden faltigen Sacke gleicht, und dessen aufgeblähte Wandung zuletzt zu einer Masse von undeutlichen Umrissen zerfließt. Diese Volumzunahme der Stärke beträgt nach Payen in Wasser von 50° C. 142 Proc., in solchem von 70—72° C. 1255 Proc. — Es ist leicht begreiflich, daß die Consistenz und das sonstige Verhalten des Kleisters, ob er nämlich eine zähe oder eine mehr schleimige Beschaffenheit annimmt, von der Menge des bei seiner Bildung vorhandenen Wassers und der mehr oder minder gleichförmigen Vertheilung der Stärke in diesem abhängig sein müsse. Auch erfordern verschiedene Stärkesorten, je nach ihrer Geneigtheit sich beim Erhitzen mit Wasser zu zertheilen, ungleiche Mengen Wasser, um damit einen Kleister von bestimmter Consistenz zu geben. Ein homogenes Kleistergemisch erhält man, indem man Stärke mit lauwarmem Wasser von etwa 40 bis 50° anrührt, diese Flüssigkeit, während man durch hinreichendes Schütteln oder Umrühren dafür sorgt, daß die Stärke darin suspendirt bleibt, allmälig in lebhaft kochendes Wasser einfließen läßt, und letzteres dabei dauernd in lebhafter Bewegung unterhält. Wirft

man dagegen zusammenhängende Stärkemassen in kochendes Wasser, so findet nur an der Oberfläche eine vollkommene Verkleisterung statt: es bilden sich klumpige Massen, welche sich schwer zertheilen lassen und im Innern von mehr oder minder zäher Beschaffenheit bleiben. Auflösenden Einwirkungen widerstehen solche Kleisterklumpen um so mehr, je größer sie sind. Der Sago, sowohl der echte, d. i. von Sagopalmen stammende, wie der aus Kartoffelmehl dargestellte ist weiter nichts, wie in kleine runde Massen abgetheilte Stärke, welche eben wegen dieser Art der Zertheilung mit Wasser oder wässerigen Flüssigkeiten (Suppe) gekocht den doppelten Zweck erfüllt: einmal, entsprechend der Kleinheit der Sagokörner den auflösenden Wirkungen des Magens und Darmkanals eine hinreichende Oberfläche darzubieten, und sodann in einem gegebenen Volum Flüssigkeit ein größeres Quantum gekochter Stärke möglich zu machen. Das von der reinen Stärke Erläuterte läßt sich auch auf stärkehaltige Gemische, z. B. mehlige Früchte und die durch Zerkleinern derselben gewonnenen Fabrikate anwenden. Kocht man ein ganzes Getreidekorn mit Wasser, so dauert es sehr lange, ehe es gleichmäßig durchweicht, d. i. gargekocht, ist, und sein Inneres ist dann zwar nicht mehr mehlig, aber doch auch keineswegs von kleistriger Beschaffenheit: durch die zellige Structur und das Unverletztbleiben der Zellwände ist die Stärke in viele kleine gesonderte Partien zertheilt, und deren Zusammenfließen durch die trennenden Zellwände verhindert. Das Wasser konnte von der Oberfläche aus nur allmälig von Zelle zu Zelle vordringen, und die Menge desselben blieb eine beschränkte. Graupen, d. i. enthülste Getreidekörner, verhalten sich ähnlich; sie kochen sich um so rascher weich, je kleiner sie sind, und aus demselben Grunde Gries noch leichter. Vom Gries wesentlich verschieden verhält sich Mehl: dieses ist nicht wie jener als bloße kleine Bruchstücke mit unzerstörter zelliger Structur anzusehen, bei seiner Bereitung ist vielmehr die Zerstörung der Zellwände und das Herausstäuben des mehligen Zellinhaltes wesentliches Erforderniß. Die Gegenwart des Klebers verhindert nicht, daß es beim Kochen mit Wasser Kleistermassen bildet. Wird es mit wenig Wasser zusammengeknetet und dann erhitzt, so giebt es ein Gebäck von schliefiger oder je nach vermehrter Wassermenge kleistriger Beschaffenheit, welches erst dadurch wieder locker wird, daß, wie es bei der Brodteiggährung geschieht, sich innerhalb der ganzen Masse Gasblasen entwickeln. Auch an der Kartoffel lassen sich dieselben Verhältnisse erläutern: die zellige Structur derselben, das Unversehrtbleiben der Zellwände und die Lostrennung der Zellen von einander ist der Grund, daß die Kartoffel nach dem Kochen locker und mehlig erscheint, letzteres um so mehr, je vollständiger die Zellen sich gegen einander isolirten. Der Inhalt jeder einzelnen Zelle ist verkleisterte Stärke, durch das gleichzeitige Vorhandensein geronnenen Eiweißes und der übrigen Bestandtheile des Zellsaftes in ihrem chemischen Verhalten allerdings etwas modificirt, und durch die beschränkte Menge des in den Zellen enthaltenen Wassers auf ein bestimmtes Maß von Schleimigkeit beschränkt. Die Bedeutung der zelligen Structur erkennt man leicht an dem Gegensatze, daran nämlich, wie der Brei zerriebener Kartoffeln sich verhält,

wenn er gekocht wird. Diese Betrachtungen sind einer weiten Ausdehnung fähig, wenn man sie auf diejenigen technischen Operationen, wobei mehlige Früchte oder mehlige Gemische in Anwendung kommen, desgleichen auf die ausgedehnte Verwendung derselben Materialien in der Kochkunst ausdehnt. — Auf der Eigenschaft des Kleisters, zu einer harten und dabei an vielen, namentlich rauhen und porösen Oberflächen fest anhaftenden Masse einzutrocknen, beruht seine Anwendung als Appretur- und Kleb-Material. — Läßt man Stärkekleister gefrieren, so bietet er nach dem Aufthauen ein wesentlich verschiedenes Verhalten dar; er hat nämlich seine klebenden Eigenschaften und zugleich das Vermögen, große Mengen Wasser zu binden, verloren; senkt sich auch leicht in Wasser nieder und erscheint unter dem Mikroskope als ein filzartiges Gewebe glatter Fäden und Bänder oder Schuppen. Auf diese Zurückführung der Stärke aus dem kleisterartigen in den dichteren Zustand beruht es, daß gekochte Kartoffeln, wenn man sie gefrieren läßt, nach dem Aufthauen sehr verändert, nämlich viel zusammendrückbarer erscheinen, durch Druck einen großen Theil ihres Wassers verlieren, dann bei mäßiger Wärme leicht trocknen und eine leicht zerreibliche Beschaffenheit annehmen.

§. 153. Verhalten der Stärke bei erhöhter Temperatur. Wird trockene Stärke bis 160° erhitzt, so erleidet sie unter dem einige Zeit fortgesetzten Einflusse dieser höheren Temperatur ohne äußerlich sichtbare Veränderung eine chemische Umwandlung; es wird ein gummiartiger, in Wasser löslicher Körper daraus, der früher mit dem Namen Leiocome bezeichnet wurde, dessen nähere Untersuchung ihn aber als identisch mit dem gleich näher zu besprechenden Dextrin erkennen ließ. Wird die Temperatur von 160° überschritten, so färbt sich die Substanz erst gelblich, später braun, und es bilden sich brenzliche Produkte von charakteristischem Geruch, weiterhin verkohlt der Rückstand unter Aufblähen, und es entweichen allerlei Zersetzungsprodukte, zum großen Theil mit denen übereinstimmend, welche sich bei der trocknen Destillation der meisten organischen Körper bilden. Wird Stärke mit Wasser auf 160 bis 170° erhitzt, so zerfällt sie unter Abscheidung von Kohle in Kohlensäure, Ameisensäure und humusartige Substanzen.

Verhalten der Stärke gegen Jod. Zu den interessantesten Eigenschaften der Stärke gehört die intensiv blaue Färbung, welche sie in Berührung mit Jod annimmt. Chemisch scheint sich das Jod bei dieser Reaction nicht mit der Stärke zu verbinden, was auch schon daraus hervorgeht, daß die Analysen der Jodstärke einen zwischen 3 und 7 Proc. schwankenden Jodgehalt ergeben haben. Die Jodmoleküle lagern sich also wahrscheinlich nur rein mechanisch zwischen die Stärkemoleküle oder -Schichten; die blaue Färbung ist überhaupt dem fein vertheilten Jod eigenthümlich. Die Intensität der Färbung und das sofortige Hervortreten derselben überall wo freies Jod mit Stärke in Berührung kommt, macht jeden der beiden Stoffe zu einem ausgezeichneten Hülfsmittel, den andern zu entdecken, und das Jod leistet namentlich auch bei mikroskopischen Untersuchungen die zuverlässigste Hülfe, um die Gegenwart der Stärke allenthalben, wo sie in Pflanzenorganen oder sonst vorhanden ist,

nachzuweisen. Man bedient sich dazu meistens einer Auflösung von Jod in Jodkaliumlösung oder in wässeriger Jodwasserstoffsäure. Letztere beiden Körper können aber wie alle Jodverbindungen verändernd auf die Färbung einwirken, deshalb bedient man sich zweckmäßiger einer wässerigen Jodlösung; die auch wohl benutzte weingeistige Lösung (Jodtinctur) hat den Uebelstand, daß sie theils bei längerer Aufbewahrung sich chemisch verändert, theils beim Vermischen mit Wasser, wenn sie nicht sehr verdünnt ist, festes Jod abscheidet, welches zu Täuschungen Veranlassung geben kann. Damit die Reaction stattfinden könne, ist es nöthig, daß die Stärke nicht von anderen, z. B. wachsartigen Stoffen eingehüllt sei, ferner daß das Jod nicht anderweitig chemisch gebunden werde, z. B. durch Schwefelwasserstoff (welcher das Jod in Jodwasserstoffsäure verwandelt), schweflige Säure, überschüssigen Weingeist, das Vorhandensein freier Alkalien oder freien Chlors, und dann darf die Temperatur auch nicht über 60° sein, weil in der Hitze die Jodstärke das Jod abgiebt. Auch darf man sich nicht dadurch täuschen lassen, daß bei dichteren Stärkemassen die Färbung bis zum Schwarz gesteigert ist. — Von Brom wird die Stärke orangeroth gefärbt; Chlor färbt sie nicht, es zerstört sogar die durch das Jod oder Brom hervorgebrachte Färbung.

§. 154. Einwirkung von Säuren auf Stärke. Durch Säuren, sofern sie nicht, wie etwa Salpetersäure, eine oxydirende Nebenwirkung ausüben, erleidet Stärke eine Reihe von Umwandlungen, deren Endprodukt Traubenzucker ist; diese Veränderungen werden durch concentrirte stärkere Mineralsäuren zum Theil schon bei gewöhnlicher Temperatur, von verdünnten Säuren in der Wärme hervorgebracht. Organische Säuren stehen in der Energie und Schnelligkeit der Einwirkung den Mineralsäuren weit nach. Darum eignen sich aber auch organische Säuren um so besser dazu, die Aufeinanderfolge der Veränderungen, welche die Stärke erfährt, zu beobachten. Diese Umwandlungen der Stärke sind in neuester Zeit besonders von W. Nägeli untersucht worden. Er behandelte Kartoffelstärke mit 12procentiger Salzsäure und ließ sie längere Zeit unter täglichem Umschütteln stehen. An der Reaction der Flüssigkeit gegen Jod lassen sich die Veränderungen, welche mit der Stärke vorgehen, deutlich erkennen. Anfangs wird sie durch Jod blau gefärbt, nach 12 Tagen violet, dann roth, und endlich nach drei Wochen röthlichgelb. In der über der Stärke stehenden Flüssigkeit bringt nach 12 Tagen ein hineingelegter Jodkrystall einen blauen Niederschlag hervor, der mit der Zeit immer spärlicher wird, bis er endlich ganz verschwindet. Nägeli unterscheidet nun drei verschiedene Substanzen: 1. den in der Flüssigkeit bleibenden Rückstand, der durch Jod gelb gefärbt wird; 2. den aus der Flüssigkeit durch Jod sich ausscheidenden Niederschlag, und 3. einen Niederschlag der aus der Flüssigkeit durch Alkohol gefällt wird, wenn dieselbe mit Jod keine Reaction giebt. Der erste Rückstand wird als Amylodextrin I bezeichnet; man erhält es, indem man den Rückstand in kochendem Wasser löst, von der so erhaltenen Flüssigkeit durch Filtriren die unveränderten Hüllen der Stärkekörner trennt, und das Gelöste durch Gefrierenlassen abscheidet. Man erhält so einen schneeweißen Niederschlag, der sich unter

dem Mikroskope als aus kreisrunden Scheibchen bestehend zeigt, die ihrem optischen Verhalten nach als sogenannte Sphärokrystalle anzusehen sind, auch lassen sich aus ihrer verdünnten Lösung durch Alkohol isolirte nadelförmige Krystalle abscheiden. Wird die Flüssigkeit, in der Jod einen blauen Niederschlag hervorbingt, mit starkem Alkohol (93 %) versetzt, so entsteht ein weißer, voluminöser Niederschlag, der unter dem Mikroskope ein ähnliches Verhalten zeigt wie der eben erwähnte, sich von diesem jedoch durch sein Verhalten gegen Jod unterscheidet, und als Amylodextrin II bezeichnet wird. Das Amylodextrin scheint die früher unter dem Namen Amidulin bekannte, sogenannte lösliche Stärke zu sein. Der unter 3. genannte Niederschlag ist gewöhnliches Dextrin, von dem man auch noch wieder zwei verschiedene Arten unterscheidet, auf die wir hier nicht näher eingehen wollen.

Das Dextrin war unter dem Namen Stärkegummi schon längere Zeit bekannt, bis es durch Biot und Persey als eine eigenthümliche vom Gummi verschiedene organische Substanz erkannt wurde. Es scheint in den meisten Pflanzensäften vorzukommen, und ist es sehr wahrscheinlich, daß es bei allen Umbildungen der Stärke im Pflanzenkörper aus dieser entsteht. Auch im Muskelsafte ist es aufgefunden worden. Als eigentliches Dextrin können wir dasjenige Umwandlungsprodukt der Stärke bezeichnen, welches in einem erwärmten Gemische derselben mit Säuren oder Diastase (s. diese) vorhanden ist, unmittelbar nachdem die Jodreaction aufgehört hat. Aus der von dem neutralisirten Gemische abfiltrirten Flüssigkeit kann man durch Vermischen mit Alkohol das aufgelöste Dextrin vermöge seiner Unlöslichkeit in Weingeist fällen, und diesen Niederschlag durch Auswaschen mit 60procentigem Weingeist von etwa beigemischtem Traubenzucker befreien. Das Dextrin ist farblos, unkrystallisirbar, bildet im getrockneten Zustande harte Massen von glasig muschligem Bruche, löst sich leicht in Wasser zu einer Flüssigkeit von schleimiger, im concentrirten Zustande stark klebriger Beschaffenheit. Der Name Dextrin bezieht sich auf das Vermögen der wässerigen Lösung, den polarisirten Lichtstrahl stark nach rechts abzulenken. Die Zusammensetzung ist dieselbe wie diejenige der Stärke. Gegen Alkalien und alkalische Kupferlösung verhält es sich ähnlich dem Frucht- und Traubenzucker (s. diesen). Seine technische Anwendung ist eine sehr mannigfaltige; es wird statt des theureren arabischen Gummis in der Zeugdruckerei, als Mundleim, in der Chirurgie zur Darstellung fester Bandagen bei Knochenbrüchen u. s. w. benutzt. Inwiefern seine Gegenwart im Biere von Bedeutung für die nährenden und sonstigen Eigenschaften dieses Getränkes ist, wurde bereits früher erwähnt. Im Großen stellt man es dar durch Rösten von Stärke bei 160°, wenn diese lufttrocken war; war sie dagegen bei 100° getrocknet, so verlangt sie eine Temperatur von 200°, um sich vollständig in Dextrin umzuwandeln.

§. 155. Einwirkung von Diastase auf Stärke. Diastase nennt man einen besonderen, im reinen Zustande noch nicht näher gekannten Stoff, welcher sich beim Keimen des Getreides und anderer Pflanzensamen bildet. Der Name (von διίστημι, ich zerreiße) bezieht

sich auf die ältere Vorstellung von der Structur und Beschaffenheit der Stärkekörner, wonach dieselben aus einem flüssigen Inhalte innerhalb einer festen Hülle bestehen sollten, welche letztere durch die Diastase zerrissen würde. Ueber die Entstehung und allmälige Vermehrung der Diastase in dem bis zu einem gewissen Grade in der Keimentwickelung vorschreitenden Getreide war bereits in dem Abschnitte von der Malzbereitung die Rede. Nicht nur im Getreide, sondern auch in anderen, wahrscheinlich allen, Samen bildet sich, indem dieselben keimen, eine organische Substanz von noch unbekannter Zusammensetzung, welche die chemische Umwandlung der zur Ernährung der jungen Pflanzenorgane dienenden Bestandtheile des Samenkorns, die Ueberführung dieses aufgespeicherten Nahrungsmaterials in lösliche Verbindungen bewerkstelligt und auf diese Weise dem Lebensprocesse dient. In den mehligen Samen ist es eben die Diastase, welche ihre katalytische Kraft auf die Stärke auszuüben hat. Die gewöhnliche Annahme in Bezug auf ihren Ursprung ist, daß sie sich aus dem Kleber oder einem eiweißartigen Bestandtheile des Samens bilde; jedenfalls steht wohl so viel fest, daß sie selbst zu den Eiweißkörpern zu rechnen ist. Eine ganz gleiche Wirkung wie im keimenden Samenkorn kann die Diastase auch außerhalb des Zusammenhangs mit den lebenden Pflanzenorganen auf Stärke ausüben, besonders wenn sie darin durch Wärme unterstützt wird. — Zur Darstellung von Diastase kann man sich des Gerstenmalzes bedienen, welches, wenn es mit Sorgfalt bereitet war, ein relativ sehr ergiebiges Material ist. Ueber die Menge der in gutem Gerstenmalze enthaltenen Diastase sind die Angaben sehr verschieden, was ja seinen Grund schon darin haben muß, daß sie bisher noch nicht rein dargestellt ist. Um sie abzuscheiden, zerquetscht man grünes (ungedörrtes, noch feuchtes) Gerstenmalz mit der Hälfte seines Gewichtes Wasser, preßt den Brei ab, versetzt die trübe Flüssigkeit mit so viel starkem Spiritus, daß sie sich vermöge der eben bewirkten Fällung des Eiweißes filtriren läßt und fügt zu dem klaren Filtrate noch so lange Spiritus hinzu, als sich etwas niederschlägt. Dieser Niederschlag enthält die Diastase verunreinigt durch beigemischtes Dextrin und andere Stoffe, von welchen sie durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Fällung durch Spiritus nur bis zu einem gewissen Grade gereinigt werden kann. Nach der letzten Fällung bringt man sie aufs Filter und trocknet sie sodann auf einer Glasplatte in einem Luftstrome von mäßiger Wärme. Sie erscheint nach dem Trocknen als eine gelblichweiße, farb- und geruchlose, unkrystallisirbare, leicht zu pulverisirende Substanz. In Wasser ist sie leicht löslich, nicht aber, wie aus der Art ihrer Darstellung schon hervorgeht, in stärkerem Weingeist. Mit Wasser in Berührung, verliert sie bei einer 69 bis 70° C. übersteigenden Temperatur das Vermögen, Stärke aufzulösen, unterhalb dieser Temperatur ist dasselbe um so größer, je näher das Gemisch an den genannten Temperaturgrad herankommt. Im vollkommen trockenen Zustande hält sie sich unverändert und verträgt selbst Siedehitze ohne an Wirksamkeit zu verlieren. Unter günstigen Bedingungen kann ein Theil in Wasser gelöste Diastase an 2000 Theile Stärke auflösen und mindestens 1000 Theile so voll-

ständig in Dextrin verwandeln, daß alle Jodreaction aufhört. Am leichtesten erkennt man die Einwirkung der Diastase auf Stärke, wenn diese sich im verkleisterten Zustande befindet und sie wird zuerst dadurch ersichtlich, daß der Kleister, wenn er auch noch so consistent war, dünnflüssig wird. Je geringer die Menge der Diastase auf ein gegebenes Quantum Stärke ist, um so länger dauert es, bis ein gewisser Grad der Einwirkung erreicht ist und soll wohl gar die Umwandlung der Stärke über die Dextrinbildung hinaus bis zu vollendeter Zuckerbildung stattfinden, so ist dazu nicht nur längere Zeitdauer, sondern auch ein Diastasequantum nöthig, welches mindestens das Doppelte von der zu vollendeter Dextrinbildung erforderlichen Menge beträgt und auch selbst dann ist die Zuckerbildung noch nicht vollkommen; es bleibt vielmehr immer ein ganz geringer Antheil Dextrin beigemischt. Das zur Wirksamkeit der Diastase günstigste Verhältniß von Wasser zu Stärke ist dasjenige von 5 : 1, größere Mengen Wasser verdünnen die Auflösung der Diastase zu sehr und schwächen sie, während umgekehrt ein zu geringes Quantum Wasser durch die Concentration der sich bildenden Dextrin-, resp. Zuckerlösung gleichfalls hinderlich ist. Bei denjenigen technischen Processen, wobei die Diastase als wirksames Agens fungirt, namentlich bei der Bierbrauerei und Branntweinbrennerei, bedient man sich nicht reiner Diastase, sondern eines Malzextractes oder vielmehr des zerkleinerten und in Wasser angerührten Malzes selbst. Die Diastase des Malzes reicht dann aus, außer der in dem Malze enthaltenen Stärke noch ein anderweitiges, mindestens vierfaches Quantum aufzulösen. — Nach neueren Untersuchungen scheint es festzustehen, daß die Stärke durch die Einwirkung der Diastase in Dextrin und Traubenzucker (freilich nicht in constantem Verhältnisse) gespalten wird und daß also, nicht wie man früher annahm, erst alle Stärke in Dextrin und dann erst in Traubenzucker übergeführt wird. Ob und welche Umwandlungen die Diastase bei ihrer Wirkung auf Stärke erleidet, ist bisjetzt noch nicht bekannt.

Die Stärke unter dem Einflusse anderer der Diastase ähnlich wirkender organischer Körper. Viel schwächer wie die Diastase wirken die in dem Getreide enthaltenen eiweißartigen Körper, welche man mit dem Namen Kleber zusammenzufassen pflegt. Im ungekeimten Getreide ist weder Dextrin noch Zucker, wohl aber ein löslicher Stoff enthalten, welcher sich, wenn man zerkleinertes Getreide mit Wasser behandelt, alsbald in jene beiden Substanzen umwandelt. Dies geschieht wahrscheinlich unter dem Einflusse desselben Kleberbestandtheiles (Glutin), welcher die Ursache ist, daß auch die Stärke in einem solchen kleberhaltigen Gemische, z. B. im Getreidemehl, wenn dasselbe mit Wasser auf 65 bis 70° C. erwärmt wird, eine langsame Auflösung erleidet. — Für den thierischen Ernährungsproceß höchst wichtig sind die Bedingungen, durch welche die Stärke in allen mehligen Nahrungsmitteln assimilationsfähig gemacht wird. Wir werden in der Thierchemie darauf zurückkommen und hier nur bemerken, daß es hauptsächlich der Speichel und die in dieser Beziehung noch wirksamere Aussonderungsflüssigkeit des Pankreas, der sogenannte pankreatische Saft ist, durch welche die Stärke auflöslich gemacht,

mithin verdaut wird, indem sie eine Umwandlung in Dextrin und Zucker erleidet. Aus dem pankreatischen Safte hat man auf ähnliche Weise wie aus wässerigem Malzextracte durch Alkohol einen diastaseähnlichen Körper gefällt und an demselben auch ganz ähnliche Eigenschaften wie an der Malzdiastase beobachtet. Ebenso wie der energischen Einwirkung der Diastase des Malzes eine schwächere von Seiten eiweißartiger Pflanzenstoffe zur Seite steht, so beschränkt sich auch im thierischen Körper das Vermögen, Stärke aufzulösen, nicht auf Speichel und Pankreassaft, sondern es scheinen die verschiedensten thierischen Flüssigkeiten und Organe, z. B. Blut, Gehirn, Lebersubstanz, schwach diastatisch wirkende Substanzen zu enthalten.

Wirkung der Salpetersäure auf Stärke. Behandelt man Stärke mit überschüssiger starker Salpetersäure, so verwandelt sie sich erst in einen dicken Kleister, der sich alsdann in der Säure auflöst und durch Wasser wird aus dieser Auflösung ein weißes geschmackloses Pulver gefällt, welches Xyloïdin genannt wird. Es hat die Zusammensetzung $C_6\ H_9\ NO_2\ O_5$, ist also als Nitroamylum zu betrachten; getrocknet entzündet es sich schon bei 180° und verbrennt mit großer Heftigkeit. Außer diesen sind noch mehrere Verbindungen der Salpetersäure mit Stärke bekannt, die für salzartige Verbindungen gehalten werden.

Verhalten basischer Körper gegen Stärke. Wird concentrirte Kalilauge mit Stärke zusammengerieben, so quillt letztere zu einer durchsichtigen gallertartigen, theilweise in Wasser löslichen Masse auf. Dasselbe geschieht in schwächerem Grade und auch schon bei gewöhnlicher Temperatur durch verdünntere Alkalilösungen. Ob sich hierbei eine chemische Verbindung der Stärke mit dem Alkali bildet, ist noch nicht erwiesen. Durch Kochen mit alkalischen Laugen erhält man eine sich nach und nach braun färbende Lösung, indem sich vielleicht erst Dextrin bildet, welches in der Wärme durch alkalische Flüssigkeiten rasch in dunkelgefärbte Produkte umgewandelt wird. — Die Niederschläge, welche man erhält, wenn man ein gekochtes Gemisch von 1 Theil Stärke und 120 bis 150 Theilen Wasser mit Kalk- oder Barytwasser vermischt, zeigen keine constante Zusammensetzung. Ebenso ist es auch noch nicht für entschieden anzunehmen, daß der mit einer ammoniakalischen Bleizuckerlösung und einer ammoniakhaltigen wässerigen Stärkeabkochung erhaltene Niederschlag eine nach bestimmtem Verhältniß zusammengesetzte Verbindung von Stärke mit Blei sei.

Stärkeähnliche Körper.

§. 156. Das Inulin. Es ist der stärkeartige Bestandtheil vieler fleischiger Syngenesistenwurzeln. Benannt ist es nach seinem Vorkommen in der Wurzel von Inula Helenium. Man hat es aber auch nachgewiesen in den Knollen der Topinambur's (Helianthus tuberosus), der Wurzel des Löwenzahn (Leontodon Taraxacum), der Cichorie (Cichorium Intybus), der Georginenknollen (Dahlia variabilis) und es ist wahr-

scheinlich auch in fleischigen Wurzeln noch anderer Pflanzenfamilien enthalten; in Campanulaceen, Lobeliaceen und einigen anderen Familien ist es schon nachgewiesen. Es findet sich nicht wie die Stärke in Form körniger Ablagerungen, sondern stets in gelöster Form in den Zellen. Da es dieselbe physiologische Bedeutung hat wie die Stärke, nämlich als Reservestoff zu dienen, so erklärt es sich, daß im Herbste der Gehalt der betreffenden Wurzeln an Inulin ein weit bedeutenderer ist als im Frühlinge. Nach Dragendorff enthalten jüngere Wurzeln von Inula Helenium (bei 100° getrocknet) im Herbste 44 Proc. Inulin, im Mai nur 27,5 Proc., Wurzeln von Taraxacum officinale im October 24, im März nur 2 Proc. — Zur Darstellung bedient man sich am besten der an Inulin besonders reichen, im Herbste gesammelten Löwenzahn- oder Cichorienwurzel. Diese Wurzeln werden gerieben, mit kaltem Wasser ausgewaschen, darauf mit Wasser gekocht, filtrirt und das Kochen des Filtrates ohne Ersatz des verdampften Wassers fortgesetzt, bis eine Haut auf der Oberfläche erscheint. In ungefähr 24 Stunden hat sich die Flüssigkeit in einen bräunlich gefärbten Brei verwandelt, aus dem sich beim Verdünnen das Inulin als gelblich weißes Pulver absetzt, welches durch Thierkohle nach dem Wiederauflösen in Wasser entfärbt wird. Auch der Dahlienknollen bedient man sich mit Vortheil zu seiner Darstellung. Auf solche Weise abgeschieden ist das Inulin ein krystallinischer Körper, dessen Krystalle aber nie einzeln, sondern, ähnlich wie beim Amylodextrin, stets in Kugeln vereinigt als sogenannte Sphärokrystalle vorkommen. Es giebt weder mit kaltem noch mit warmem Wasser ein kleisterähnliches Gemisch. In heißem Wasser ist es löslich und schlägt sich aus dieser Auflösung um so vollständiger beim Erkalten nieder, je weniger es unter dem Einfluß der Wärme verändert war. Durch Erhitzen mit Wasser, viel rascher aber bei Gegenwart von Säuren, oder beim Erhitzen mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 100° verwandelt es sich in Fruchtzucker. Fermente wirken nur sehr schwach auf das Inulin ein. Durch Jod wird es vorübergehend gelb gefärbt. Seine Zusammensetzung ist gleich derjenigen der Stärke.

So wenig auch inulinhaltige Wurzeln mit Ausnahme etwa der Scorzoneren, wegen ihres, selbst bei guter Zubereitung, faden Geschmackes sich einen dauernden Werth als Nahrungsmittel verschaffen konnten, so verdienen sie um so mehr als Material zur Spiritusfabrikation und zur Viehfütterung eine größere Beachtung als ihnen bisher zu Theil wurde.

§. 157. Das Lichenin (Moosstärke) ist neben kleinen und wechselnden Mengen gewöhnlicher Stärke in den Flechten enthalten und macht einen großen Theil von der trockenen Substanz dieser Gewächse aus. Zur Darstellung kann man sich des isländischen Mooses (Cetraria islandica) bedienen: dasselbe wird fein geschnitten und mit dem 18fachen Gewichte Wasser, welches $1/3$ Procent kohlensaures Kalium gelöst enthält, übergossen. Nachdem es unter öfterem Umrühren 24 Stunden gestanden hat, wird es so lange mit Wasser ausgewaschen, bis alles Alkali und die mit dessen Hülfe aufgelöste bittere und braun gefärbte Substanz entfernt ist. Hierauf kocht man den Rückstand mit Wasser, dessen Menge

das 9fache von dem Gewichte der Flechte beträgt, setzt das Kochen fort, bis $^1/_3$ des Wassers verdampft ist, filtrirt kochend heiß durch einen Linnenbeutel und preßt den Rückstand noch aus. Das klare Filtrat bedeckt sich beim Erkalten mit einer Haut und gesteht zu einer geschmacklosen Gallerte, welche nach dem Trocknen hart, spröde und dunkel gefärbt ist, mit reinem Wasser in Berührung wieder zu einer schleimigen durchscheinenden Gallerte anquillt und sich noch weiter dadurch reinigen läßt, daß man sie in kochendem Wasser löst und die klare filtrirte Lösung mit Weingeist fällt. Wird die wässerige Lösung längere Zeit gekocht, so verliert sie die Eigenschaft beim Erkalten zu gelatiniren. Die Zusammensetzung des Lichenins wird durch dieselbe Formel wie die der Stärke ausgedrückt. Mit kochender verdünnter Schwefelsäure giebt es Zucker, mit Salpetersäure Oxalsäure. — Ob man das Lichenin den Stärkearten oder dem Pflanzenschleime beigesellen will, ist ziemlich gleichgültig und wird erst festgestellt werden können, wenn wir über die Natur des Pflanzenschleimes besser als es bis jetzt der Fall ist, unterrichtet sein werden.

§. 158. Paramylum oder Euglenenstärke heißt eine von Gottlieb in der Euglena viridis entdeckte Substanz, welche nach ihrem chemischen Verhalten in der Mitte zwischen Cellulose und Stärke steht. Diese räthselhaften mikroskopischen Organismen bieten in einem Entwickelungsstadium ihres Lebens Bewegungserscheinungen und zum Theil auch Organisationsverhältnisse dar, wodurch sie für Thiere gelten können, während sie durch ihre grüne Färbung, durch das Vermögen, aus kohlensäurehaltigem Wasser im Lichte Sauerstoff abzuscheiden und in anderen Beziehungen Pflanzen gleichen. Das Innere dieser Organismen ist mit sporenähnlichen grünen Körnern erfüllt, welche nach dem Zerreißen der Körperhülle heraustreten, durch Auskochen zuerst mit Alkohol und Aether, dann mit salzsäurehaltigem Alkohol größtentheils aus Paramylum bestehen. In Wasser, Alkohol, Aether, Ammoniak, Salzlösungen und verdünnten Säuren ist diese Substanz unlöslich und wird auch beim Kochen mit diesen Flüssigkeiten nicht angegriffen. Durch Diastase wird sie nicht afficirt, wohl aber durch Erhitzen mit starker Salzsäure, wobei sie in Traubenzucker übergeht. Durch hinreichend lange Einwirkung von Salpetersäure wird sie in Oxalsäure verwandelt. Bei der Verkohlung verbreitet sie Karamelgeruch. Von Kalilauge wird sie gelöst und aus dieser Lösung durch Säuren gallertartig gefällt. In der Zusammensetzung stimmt sie mit der Stärke überein.

§. 159. Glycogen (thierische Stärke) findet sich hauptsächlich in der Leber, dann auch in den den Fötus im Mutterleibe umgebenden Häuten, im Eidotter und in Mollusken. Man gewinnt es, indem man möglichst frische Leber zerkleinert, mit Wasser auskocht, filtrirt und das Filtrat mit Alkohol versetzt. Der entstandene Niederschlag wird durch Kochen mit Kalilauge (zur Zerstörung von mit gelöstem Eiweiß) gelöst, wieder durch Alkohol gefällt und durch wiederholtes Lösen in Essigsäure und Fällen mit Alkohol gereinigt. Das Glycogen ist ein weißes amorphes, in Alkohol unlösliches Pulver. Durch Erwärmen mit verdünnten Säuren, Diastase, Speichel ꝛc. wird es schnell in Traubenzucker umgewandelt;

dieselbe Umwandlung erleidet es in der Leber gleich nach dem Tode des betreffenden Thieres, so daß in der Leber stets Zucker gefunden wird. Der Gehalt der Leber an Glycogen ist sehr verschieden und hängt von der Nahrung ab. Nach Tscherinoff ist derselbe bei Hühnern nach Fütterung mit Fleisch am geringsten und beträgt 1,7 Proc., bei Gerstenfutter 6,6 Proc., bei Fütterung mit Reis 7,98 Proc. und bei Fütterung mit Rohrzucker und Fibrin 12,8 Proc. vom Gewicht der feuchten Leber.

Gummi und Pflanzenschleim.

§. 160. Es sind dies zwei Gruppen von Pflanzenstoffen, die einander in mancher Hinsicht sehr ähnlich sind, aber dabei in anderen Beziehungen große Unterschiede zeigen, so daß eine Trennung in zwei Gruppen wohl gerechtfertigt ist.

Pflanzenschleim (Bassorin). Das eigenthümliche physikalische Verhalten der Pflanzenschleime, besonders ihre Unkrystallisirbarkeit und die Schwierigkeit, sie von verunreinigenden Beimengungen zu befreien, namentlich auch die weniger prägnanten chemischen Eigenschaften derselben erschweren sehr unser Urtheil über ihren Gesammtcharakter und über die besonderen Verschiedenheiten der einzelnen untereinander. Sie lassen sich im Allgemeinen dahin charakterisiren, daß sie in Wasser an und für sich nicht, sondern nur durch Vermittelung basischer Stoffe, mit welchen verbunden sie auch zum Theil in den Pflanzen vorkommen, löslich sind, wohl aber mit Wasser in Berührung dasselbe reichlich aufnehmen und zu Gemischen von schleimiger Consistenz aufquellen. Von Alkohol, Aether und anderen indifferenten Lösungsmitteln werden sie weder aufgelöst noch erweicht. Die schleimige Beschaffenheit ihres wässerigen Gemisches macht sie sehr geeignet (ebenso auch die Gummiarten) zur Einhüllung anderer Substanzen, zum Suspendirthalten fester Stoffe in Flüssigkeiten, mit Fetten zur Bildung von Emulsionen, zur länger dauernden Zurückhaltung des einmal aufgenommenen Wassers, zur Ueberkleidung fester Oberflächen mit einer deckenden feuchten Schicht, welche nach dem Austrocknen als eiweißartiger schützender Ueberzug dienen kann, und als Zwischensubstanz zwischen einander nahe berührenden Flächen leimend wirkt. So erfüllen sie für die lebende Pflanze physiologische Zwecke, sind zu vielfachen technischen Nutzungen geeignet und leisten zu medicinischen Zwecken bei innerlicher sowohl wie bei äußerer Anwendung ausgezeichnete Dienste. Sie sind weder krystallisationsfähig, noch kommen sie in den Pflanzen organisch gestaltet vor, sondern immer nur in zufällig geformten Ablagerungen oder unregelmäßig rundlichen Ausschwitzungen. Ohne Zersetzung lassen sie sich nicht schmelzen noch weniger verflüchtigen. Ihre Zusammensetzung entspricht derjenigen der Stärke. Ihre eigene gewöhnlich gelbliche Färbung rührt von färbenden Beimengungen her, im reinen Zustande sind sie farblos. Von dem Gummi unterscheiden sich die Pflanzenschleime außer durch ihre Unlöslichkeit in Wasser besonders dadurch, daß sie durch Jod blau oder violett gefärbt werden, und daß sie bei der Oxydation mit

Salpetersäure Oxalsäure geben. Durch längeres Kochen mit verdünnten Säuren werden sie in Dextrin, dann in Traubenzucker verwandelt. — Was ihr Vorkommen in den Pflanzen betrifft, so sind ganze Pflanzenfamilien, z. B. die Malvaceen, durch Gegenwart schleimiger Substanzen in fast allen Theilen der dahin gehörigen Gewächse ausgezeichnet. Bei manchen Samen (Quittenkerne, Flohsamen, Leinsamen ꝛc.) ist Schleim in besonderen der Samenhülle senkrecht aufgelagerten Zellen enthalten. Werden solche Samen mit Wasser befeuchtet, so wird dieses endosmotisch aufgenommen. Der Schleim quillt an, sprengt die Wandungen und tritt hervor, bis die Conturen verschwunden sind und das Samenkorn von einer schleimigen Hülle ganz umgeben ist. Zu den bekannteren durch Schleimgehalt ausgezeichneten Gewächsen gehören auch die einheimischen Orchideen, in deren Knollen (Salep) es sich findet. In den Cacteen sind einzelne große Zellen damit angefüllt, nach außen durchscheinend als wurmförmig gewundene Linien. Bei den Astragalus-Arten, welche das Traganthgummi liefern, sind alle Theile des Stammes damit erfüllt. Das Pflaumen- und Kirschgummi, sowie das Caragheen sind ebenfalls sehr reich an Pflanzenschleim.

Das Gummi, Arabin, unterscheidet sich vom Pflanzenschleim durch seine Löslichkeit in Wasser, ferner dadurch, daß es von Jod nicht gefärbt wird, und bei der Oxydation durch Salpetersäure Schleimsäure giebt. Das arabische Gummi fließt aus verschiedenen Acacia- und Mimosa-Species aus; es besteht wesentlich aus dem Calcium- und Kaliumsalze der Arabinsäure (Gummisäure). Das reine Gummi erhält man daraus, wenn man die mit wenig Salzsäure versetzte Lösung mit Alkohol versetzt; es scheidet sich dann als weiße, amorphe, in Wasser leicht lösliche Masse ab, die die Zusammensetzung $C_{12} H_{22} O_{11}$ zeigt; bei 130° getrocknet, giebt sie Wasser ab und hat dann dieselbe Zusammensetzung wie die Stärke. Seine Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links ab. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht giebt es Traubenzucker. — In den Bäumen, welche die verschiedenen Gummiarten liefern, dienen als Behälter für das Gummi besondere Intercellularräume, nach welchen es von den benachbarten Zellen abgelagert wird und aus welchen es durch Zerreißung der Rinde nach außen abfließend den sogenannten Gummifluß bildet, der bei unseren Kirschen-, Pflaumen-, Aprikosen- und Pfirsich-Bäumen mit Recht für ein Krankheitssymptom gilt.

Die Zuckerarten.

§. 161. Es existirt eine ziemliche Zahl von Pflanzenstoffen, auch einige thierische Substanzen und künstlich darstellbare organische Verbindungen, welche sich durch süßen Geschmack auszeichnen. Dieselben sind aber in ihren übrigen Eigenschaften und selbst in der elementaren Zusammensetzung zum Theil so verschieden untereinander, daß der bloße süße Geschmack als ein untergeordneter Charakter erscheint. In die vorliegende

Abtheilung können daher nur diejenigen aufgenommen werden, welche ihrer Zusammensetzung nach zu den Kohlehydraten gehören und auch in anderen Beziehungen sich den Gliedern dieser Gruppe anschließen. Etwas Allgemeines, außer daß sie, was ja ihre Wirkung auf das Geschmacksorgan wesentlich bedingen hilft, sämmtlich in Wasser löslich sind, läßt sich von ihnen nicht weiter aussagen. Einzelne derselben stehen nach ihrem Vorkommen und ihrer physiologischen Bedeutung der Stärke oder dem Dextrin näher als andere von ihnen; einige bieten in chemischer Beziehung Eigenthümlichkeiten dar, wodurch sie sich von anderen ihrer engeren Gruppe weiter entfernen als von nicht süß schmeckenden Kohlehydraten. Einige sind der alkoholischen Gährung fähig, andere entweder gar nicht oder nachdem sie zuvor eine gewisse chemische Einwirkung erfahren haben. Während einzelne zu den verbreitetsten Stoffen in der Pflanzenwelt gehören, ist das Vorkommen anderer ein beschränktes und untergeordnetes.

Der Rohrzucker, Saccharose, $C_{12} H_{22} O_{11}$.

§. 162. Der aus dem Zuckerrohr gewonnene Zucker ist vollkommen identisch mit demjenigen, welchen die Runkelrüben liefern. In diesen Pflanzen kommt er schon fertig gebildet vor. Die Darstellung desselben, so complicirt sie auch dem Laien erscheinen mag, ist daher eine bloße Abscheidung aus dem Pflanzensafte. Auch im Zuckerahorn, in der mannaliefernden Tamarix gallica und wahrscheinlich im Safte mancher anderen Bäume (jedoch z. B. nicht der Birke) ist dieselbe Zuckerart enthalten. Außerdem findet sie sich noch in vielen anderen Pflanzen. Rohrzucker ist der süßschmeckende Bestandtheil der Nektarien in den Blüthen. Außer dem Zuckerrohr ist er in dem Stengel auch noch mancher anderen Pflanzen aus der Familie der Gräser enthalten, z. B. im Halme des Getreides vor und während der Blüthe, im Mais und dem für die Zuckerfabrikation bereits in Betracht gezogenen Holcus saccharatus oder Sorghum saccharatum. Er findet sich ferner im Fleische gewisser Kürbisvarietäten, im Safte von Astragalus glycyphyllos in den Mohrrüben, Pastinaken, in den Blüthenkolben der Cocospalme, in einigen mehligen Früchten vor der Reife, z. B. den grünen Erbsen 2c. 2c. — Die Leichtigkeit, womit Säuren, selbst verdünnte Lösungen und bei gewöhnlicher Temperatur, auf den Rohrzucker einwirken, indem sie ihn in Fruchtzucker umwandeln, schließt die Gegenwart desselben in allen sauren Pflanzensäften aus. Wir dürfen daher schon von vornherein erwarten, daß der süße Geschmack saurer Früchte von einer anderen Zuckerart herrührt. — In einer und derselben Pflanze kann das eine Mal reichlich Zucker vorhanden, unter anderen Verhältnissen jedoch derselbe sehr vermindert sein oder ganz fehlen. Die ungenügende Beobachtung dieses Umstandes hat zu vielen gänzlich vereitelten Zuckerfabrikations-Unternehmungen Veranlassung gegeben, und umgekehrt hat man durch sorgfältige Berücksichtigung aller darauf bezüglichen Verhältnisse, so weit sie beherrscht werden konnten, namentlich bei

der Runkelrübenzuckerfabrikation, Resultate erzielt, welche alle früheren Erwartungen weit übertrafen. Nach den Beobachtungen, welche Schulze an Sorghum saccharatum anstellte, enthielt der Saft in dem Stengel dieser während des Sommers 1854 in einem Garten zu Rostock angebauten Pflanze, als sie eine Höhe von 3 Fuß erreicht hatte, noch gar keinen Zucker. Derselbe zeigte sich zuerst im Anfang des Augustmonates, nachdem bereits 5 Internodien entwickelt waren und zwar in dem untersten derselben. Nach und nach stellte er sich auch in den folgenden Internodien von unten aufwärts ein, jedoch so, daß die oberen immer weniger als die unteren enthielten. Als die Blüthenrispe sich zeigte, kurz vor dem Eintritt des Frostes, war der Zuckergehalt in dem Safte der untersten Internodien gestiegen und es konnte auch krystallisirbarer Zucker daraus dargestellt werden, während die obersten Internodien zu viel von einem schleimigen, die Krystallisation verhindernden Stoffe beigemischt enthielten, um die mittelst des Polarisationsapparates zu kaum 2 Proc. des Saftes gefundene Zuckermenge krystallinisch abscheiden zu können. Nach solchen Versuchen mußte die Hoffnung, daß das norddeutsche Klima die Cultur dieser Pflanze für den Zweck der Zuckerfabrikation gestatten würde, aufgegeben werden. Gleichwie die klimatischen Bedingungen, so sind auch die Bodenverhältnisse und die Art der Düngung von großem Einfluß. Dies hat sich besonders bei den Runkelrüben gezeigt und es sollten daher Fabrikationsunternehmungen nicht eher ins Leben gerufen werden, als bis der unter den gegebenen Verhältnissen sicher erreichbare Zuckergehalt der Rübe festgestellt ist.

Nach der Art, wie der Rohrzucker in den Pflanzen auftritt und wieder verschwindet, dürfen wir ihn für einen von denjenigen Stoffen halten, welche aus den organischen Erzeugnissen der Blattthätigkeit angesammelt werden, um in einer folgenden Vegetationsperiode zu neuen Stoffentwickelungen als leicht assimilirbares Material zu dienen. Er hat also dieselbe Bedeutung als Reservestoff wie in anderen Gewächsen die Stärke und das in dieser Beziehung von der Stärke Gesagte hat auf ihn in der Hauptsache Anwendung. Ebenso schließt er sich derselben an in seinem Werthe als Nahrungsstoff für den menschlichen und thierischen Organismus.

§. 163. Darstellung. Die größte Menge alles verbrauchten Zuckers liefert bis jetzt noch das Zuckerrohr (Saccharum officinarum). Als wildwachsende Pflanze in Indien, an den Ufern des Euphrat war es schon den Alten bekannt, und viele tropische Länder der alten Welt können als seine Heimat angesehen werden. Durch die Araber wurde es zu Anfang des 13. Jahrhunderts nach Aegypten, Malta (davon der Name Melis-Zucker, Saccharum melitense) und Sicilien gebracht und kam von da im 15. Jahrhundert nach den canarischen Inseln. Nach der Entdeckung Amerikas verbreitete sich sein Anbau nach Westindien und dem übrigen tropischen Amerika. Nach Analysen von O. Popp enthält das Zuckerrohr nach Entfernung der Blüthen folgende Mengen von Zucker und anderen Bestandtheilen:

Zuckerrohr von Martinique u. Guadeloupe		von Cairo	von Ober-Aegypten
Wasser	72,22	72,15	72,13
Rohrzucker	17,80	16,00	18,10
Reducirender Zucker	0,28	2,30	0,25
Cellulose	9,30	9,20	9,10
Salze	0,40	0,35	0,42

Unter den mehreren Varietäten, welche von Zuckerrohren existiren, ist das Otahaitische durch die größte Ergiebigkeit ausgezeichnet. Es erreicht durchschnittlich eine Höhe von 10 bis 15 Fuß. Die Cultur geschieht durch Auspflanzen von Stecklingen (Stengelgelenken) in Entfernungen von $1\frac{1}{2}$ bis 3 Fuß in gut getrocknetem, tiefgrundigem Boden. Nach 11 bis 16 Monaten, mit dem Eintritt der Blüthenentwickelung, wenn der Stengel anfängt gelb zu werden und die unteren Blätter bereits abgestorben sind, ist der Zuckergehalt am größten und man schreitet dann alsbald zur Ernte, indem man das Rohr dicht über dem Boden abschneidet und vor dem Auspressen das Blüthenbüschelende entfernt. Aus dem in der Erde bleibenden Wurzelende entwickeln sich alsbald neue Triebe und man kann von einer Pflanzung 5 Ernten hinter einander nehmen. Die Gewinnung des Saftes aus dem Rohre geschieht durch zu einem Quetschwerk mit einander verbundene senkrecht stehende canellirte Walzen. Die Quantität des Saftes (Wasser und lösliche Stoffe) in dem reifen Zuckerrohr beträgt ungefähr 40 Procent, und das Verhältniß des Wassers zu dem Zucker in dem Safte ist bei mittelguter Qualität 4,5 zu 1 oder der Zuckergehalt des ganzen Rohres 16 Procent. Es gilt schon als gute Ausbeute, wenn $^4/_5$ des in dem Rohre enthaltenen Saftes durch Auspressen gewonnen werden. Das ausgepreßte Rohr wird getrocknet und dient als Feuerungsmaterial, besonders zum Heizen der Siede- und Abdampf-Kessel. Außer dem Zucker enthält der Saft hauptsächlich eiweißartige Substanzen und Salze gelöst und außerdem ist der abgepreßte Saft noch durch Chlorophyll, Schleim und Theile vom Marke des Stengels verunreinigt. Der Zucker findet sich darin nur in krystallisirbarer Form; diese ihm zu erhalten, ist eine Hauptrücksicht, welche man bei der weiteren Behandlung des Saftes zu nehmen hat. Zwei Umstände wirken hauptsächlich auf den Verlust der Krystallisirbarkeit: die bei der vorhandenen hohen Lufttemperatur große Neigung des Saftes, unmittelbar nach dem Auspressen sauer zu werden, indem die eiweißartige Substanz zu einem Ferment wird, welches einen Theil des Zuckers in Milchsäure verwandelt; und die beim Verdampfen des Saftes lange andauernde Einwirkung der Siedetemperatur auf die Zuckerlösung. Der Säuerung wird umsomehr vorgebeugt, je schneller der Saft nach dem Auspressen verarbeitet wird, indem schon durch einmaliges Aufkochen das Ferment zerstört wird. Die andere nachtheilige Wirkung wird vermindert durch möglichste Beschleunigung des Abdampfens. In dem Maße, wie die Zeit zwischen dem Auspressen und dem Aufkochen sich verlängert, bildet sich freie Säure, welche, wenn sie nicht vor dem Aufkochen durch Zusatz von Kalkmilch neutralisirt wäre, einen großen Theil des Zuckers unkrystallisirbar machen würde. Der Kalk trägt zugleich dazu bei, durch

Ausscheidung schleimiger Substanzen den Saft zu klären. Gemeinschaftlich mit den durch den Kalk gefällten Substanzen scheidet sich das durch Kochen gerinnende Eiweiß aus. Letzteres, indem es die suspendirten festen Stoffe mechanisch einschließt, befördert wesentlich die klärende Wirkung dieses Processes, welche man die Läuterung nennt. Aus dem Läuterkessel gelangt der abgeklärte Saft in die Abdampfpfanne und wird hier so weit verdampft, bis der Zucker beim Erkalten krystallinisch erstarren kann. Dies geschieht in besonderen Behältern, in welchen man die Zuckermasse, um eine kleinkörnige und gleichmäßige (gestörte) Krystallisation zu bewirken, nach 24stündigem Stehen umrührt, bis das Krystallkorn sich entwickelt hat. Durch Oeffnen der Löcher am Boden der Krystallisationsgefäße giebt man dem Syrup, d. i. der concentrirten Lösung des unkrystallinisch gewordenen und zum Theil noch weiter veränderten, auch noch Salze und anderweitige lösliche Bestandtheile des ursprünglichen Saftes einschließenden Zuckers, Gelegenheit abzufließen, so weit er nicht durch Adhäsion zwischen den Zuckerkrystallen zurückgehalten wird. Da der Syrup immer erhebliche Mengen einer Lösung unveränderten Zuckers beigemischt enthält, so kann man, um diesen nicht verloren gehen zu lassen, ihn wieder mit verarbeiten. Nach dem Ablaufen des Syrups trocknet man den Zucker, verpackt ihn in Körbe, Fässer oder Kisten und sendet ihn als Rohzucker oder Farinzucker nach Europa. Hier wird er der Raffination unterworfen durch eine Reihenfolge von Proceduren, welche in der Hauptsache dieselben sind, wie die bei der Runkelrübenzuckerfabrikation in Anwendung kommenden. — Ueber den Ertrag an Zuckerrohr von einer bestimmten Bodenfläche und die Ausbeute an Zucker macht Boussingault folgende Mittheilungen: In den französischen Colonien beträgt die mit Zuckerrohr bebaute Bodenfläche gegen 50,000 Hektaren, der Ertrag einer Ernte an Zuckerrohr 25,000 Kilogramm pro Hektare, und die durchschnittliche Ausbeute an Zucker 7,5 Proc. vom Gewichte des Zuckerrohres. Dies giebt pro Hektare eine Produktion von 1875 Kilogramm Zucker, oder pro Magdeb. Morgen circa $9\,^2/_3$ Centner.

§. 164. Zucker aus Runkelrüben. Der Berliner Chemiker Marggraf wies zuerst 1747 die Gegenwart krystallisirbaren Zuckers in der Runkelrübe nach und lehrte seine Darstellung. Sein Nachfolger im Amte als Mitglied der Berliner Akademie der Wissenschaften, Achard, nahm 1786 den Gegenstand wieder auf, und verfolgte ihn weiter, so daß er später auf dem Gute Kumre in Schlesien die Fabrikation des Zuckers aus der schlesischen weißen Runkelrübe im Großen versuchte. Die Bemühungen Anderer für denselben Gegenstand (u. A. v. Koppy auf Krayn in Schlesien, Nathusius auf Althaldensleben) blieben vereinzelt, bis durch die Continentalsperre ein erneuerter und mächtiger Anstoß gegeben wurde, das Problem in größerem Umfange auszubeuten, besonders in Frankreich. Nach Aufhebung der Continentalsperre wurde die Rentabilität dieser Fabrikation aber wieder zweifelhaft, und es arbeiteten nur wenige Fabriken fort, bis zu Anfang der dreißiger Jahre im Anschluß an die Entwickelung anderer landwirthschaftlich-technischen Gewerbe, welche

darauf gerichtet waren, die damals so sehr wohlfeilen Bodenerzeugnisse durch technische Verarbeitung höher auszubeuten, jener Fabrikationszweig einen neuen Aufschwung bekam, und namentlich auch in Deutschland allenthalben Fabriken entstanden. Dieselben arbeiteten im großen Maßstabe mit vervollkommneten mechanischen und chemischen Hülfsmitteln, und der bedeutende Gewinn, welchen sie gewährten, reizte zu immer größeren und vermehrten Unternehmungen dieser Art, so daß die unter günstigen Bedingungen arbeitenden und gut geleiteten Fabriken selbst die nach und nach erhöhte Besteuerung ertragen und mit Vortheil fortbestehen konnten.

Die Zuckerrübe (Beta cycla) ist die durch Cultur fleischig verdickte Wurzel einer im südlichen Europa am Meeresstrande wild wachsenden Pflanze aus der Familie der Chenopodiaceen. Unter den vielen Varietäten, welche von ihr existiren, sind einige in besonderem Grade durch Zuckergehalt ausgezeichnet, und nach Maßgabe des vermehrten Zuckers treten bei derselben die anderen der Abscheidung des Zuckers hinderlichen Bestandtheile mehr zurück, so daß sie sich in dieser doppelten Beziehung zur Zuckerfabrikation empfehlen. Die weiße schlesische Rübe, besonders diejenige mit liegenden Blättern, und verwandte Arten, z. B. die Quedlinburger Rübe mit röthlichem Anfluge, welche 14 Tage eher reif wird als übrige Rübensorten, haben sich als die besten bewährt; den größten Zuckergehalt zeigt die Imperialrübe. Man sorgt bei der Cultur der Zuckerrübe dafür, daß sie sich als zweijährige Pflanze entwickelt, im ersten Jahre also nicht in Samen schießt, sondern alle assimilirbaren Stoffe, welche durch die Blattthätigkeit erzeugt werden, in der Wurzel ablagert. Läßt man sie im zweiten Jahre Samen tragen, so dient der Zucker nebst dem übrigen Zellinhalte der Rübe zur Ernährung der neuen Organe und Ausbildung des Samens. Als der günstigste Boden für die Zuckerrübencultur gilt ein in aller Kraft und Cultur stehender tiefgrundiger milder humoser Lehmboden, in freier sonniger, aber nicht zu trockener Lage, durchaus frei von Säure und stagnirender Nässe, drainirt oder von Natur mit durchlassendem Untergrunde. Bei seiner Bearbeitung ist besonders darauf zu halten, daß er von Unkräutern befreit, möglichst klar und dabei tief mürbe wird. Im Magdeburgischen vermeidet man frischen Dünger. Die Rübe findet dort ihre Stelle hinter einer, womöglich mit Stallmist gedüngten Vorfrucht. Der Boden erfährt dort folgende Behandlung: Gleich nachdem die Vorfrüchte abgeerntet sind, wird er flach umgepflügt und geeggt, und überhaupt dafür gesorgt, daß die Unkrautsamen bald keimen. Sodann wird ihm mit entsprechend construirtem Pfluge eine 12 Zoll tiefe rauhe Furche gegeben, in welcher er den Winter über liegen bleibt. Im Frühjahr, sobald er hinreichend abgetrocknet ist, um sich krümeln zu lassen, klärt man ihn mit kleinen durch Menschen gezogenen Eggen, harkt ihn mit eisernen Rechen ab, walzt ihn dann mit Handwalzen und theilt ihn durch einen Reihenzieher in Quadrate, deren Ecken die Saatlöcher bezeichnen. Je nach der Bodenkraft sind die Reihen schmaler oder breiter, aber nicht unter 12 und nicht über 18 Zoll. War die Bodenoberfläche im Frühjahr zu hart geworden, so muß sie vor dem Eggen und Harken mit geeigneten Instru-

menten flach bearbeitet werden. Der Aufwand an Samen ist verhältnißmäßig groß: er beträgt 12 bis 14 Pfd. pro Magdeb. Morgen. Dies rechtfertigt sich dadurch, daß erfahrungsmäßig die in dichten Büscheln zusammenstehenden jungen Pflanzen bei der ersten Entwickelung kräftiger wachsen und äußere nachtheilige Einwirkungen besser überwinden als einzelnstehende. Das Legen des Samens geschieht, sobald die Erde genug erwärmt ist, um ein rasches Keimen erwarten zu lassen (in der Provinz Sachsen zwischen dem 10. April und 10. Mai). Sind die Pflanzen so weit entwickelt, daß sie sich verziehen lassen, so werden die überflüssigen entfernt, so daß in jeder durch den Reihenzieher vorgezeichnet gewesenen Stelle nur eine, nämlich die möglichst kräftige, stehen bleibt. Während des fortgesetzten Wachsthums findet ein mindestens viermal wiederholtes Behacken statt, sowohl um das Unkraut zu zerstören, als um den Boden der Einwirkung der Atmosphäre zugänglicher zu machen. Die Einerntung beginnt von Mitte September an, wenn die untern Blätter abwelken, und setzt sich fort bis gegen Ende October. Es dienen dabei zum Ausheben geeignete Instrumente; die anhängende Erde wird von den Rüben abgeklopft und die Blätter abgeschnitten. — Die zum Samentragen für das nächste Jahr bestimmten Rüben werden besonders ausgesucht. Sie sollen glatt, spindelförmig, zwischen $^1/_4$ und $^1/_2$ Kilogramm schwer, das Fleisch fest, aber nicht holzig, der Kopf nicht grün sein. Als durchschnittlich erreichbaren und befriedigenden Ertrag rechnet man 150 bis 160 Centner pro Magdeb. Morgen. Hiernach berechnet sich bei der Annahme einer Zuckerausbeute von $7^1/_2$ Procent ein mindestens eben so günstiges Resultat, wie für die Produktion des Zuckers aus dem Zuckerrohre. Die Aufbewahrung der zur Zuckerfabrikation bestimmten Rüben geschieht in langen, etwa 6 Fuß breiten Miethen, worin sie 3 bis 4 Fuß hoch aufgeschichtet, und zuerst $1^1/_2$, später 3 Fuß dick mit Erde bedeckt werden; wenn es nöthig erscheint, legt man bei starkem Froste noch Stroh oder Mist auf. — Während der Aufbewahrung müssen die Rüben vor Frost, Fäulniß und vor der Neigung zum Keimen geschützt sein. Zu den beiden letzteren Fehlern werden sie schon dadurch disponirt, daß sie nach dem Herausnehmen aus der Erde an Luft und Sonne lagen. — Die äußerlich erkennbaren Eigenschaften einer guten Rübe sind: 1. mittlere Größe; nämlich das Gewicht soll nicht unter $^1/_2$ und nicht über 3 Pfund betragen, da kleinere Rüben, abgesehen von dem geringen Ertrage, die Verarbeitung erschweren, größere ärmer an Zucker sind, und sich schlechter conserviren; 2. gleichförmige Gestalt; der gabelspaltige Wuchs erschwert die Reinigung und das Reiben und giebt viel Abfall; 3. kleine Blattkrone; sie ist ein Zeichen, daß die Rübe nicht aus der Erde herausgewachsen war, was den oberen Theil holziger macht und auf die gute Beschaffenheit des Saftes zurückwirkt. Da die Krone vor der Verarbeitung abgeschnitten wird, so vergrößert sie dadurch schon den Verlust; 4. dichtes festes Fleisch, als Zeichen größerer Haltbarkeit und zuckerreicheren Saftes.

Die Zusammensetzung der Zuckerrübe ist je nach der Varietät, dem Klima, dem Boden, der Cultur und Düngung den größten Schwankungen unterworfen, und jeder dieser Faktoren kann wiederum je

nach den übrigen Bedingungen sehr verschieden wirken. So scheint es namentlich, als ob ein an löslichen Salzen und an Stickstoff reicherer Dünger von sehr ungleichem Einflusse auf die Verminderung des Zuckergehaltes sein könne, und es widersprechen sich daher die Angaben der Fabrikanten verschiedener Länder in dieser Beziehung so, daß man veranlaßt sein muß, bei neuen Unternehmungen nur die unter genau denselben klimatischen und sonstigen Verhältnissen gemachten Culturerfahrungen für maßgebend zu halten. Die Qualität der Rüben ist für das Bestehen einer Fabrik die erste Lebensfrage, und es sollte niemals zur Anlegung derselben geschritten werden, bevor sichere Garantien deshalb gewonnen sind. Die Rübenzuckercultur hat in Bezug auf den vermehrten durchschnittlichen Zuckergehalt der Rüben überraschende Fortschritte gemacht, so daß wir die Menge der trockenen Substanz guter Rüben zu 20 Proc. annehmen können (während man früher nicht mehr als 15 Proc. rechnete). Diese vertheilen sich auf die Hauptbestandtheile so, daß auf den Zucker 13 Proc., auf die unlöslichen Stoffe (Pektose und Pflanzenfaser) 5 Proc., und die übrigen 2 Proc. auf Salze, Eiweiß und andere lösliche Substanzen kommen. Unter den letzteren befinden sich verschiedene organische Verbindungen, welche sich nicht genauer chemisch charakterisiren, sondern nur nach gewissen oberflächlichen Merkmalen unterscheiden lassen, nämlich ein saponinähnlicher Stoff, welcher kratzend schmeckt, ein anderer, welcher den eigenthümlichen Rübengeruch bedingt, ein dritter, welcher die Ursache ist, daß der Saft an der Luft sehr rasch sich trübt und eine dunkle Färbung annimmt, ferner stickstoffhaltige Substanzen, welche sich vom Eiweiß dadurch unterscheiden, daß sie beim Erhitzen nicht gerinnen, und welche theils durch Kalk, theils durch Bleiessig fällbar sind und sich durch Kochen mit Kalk unter Ammoniakentwickelung zersetzen. An bekannten organischen Verbindungen ist noch eine kleine Menge Fett zu nennen. Die Salze, zusammengenommen etwa 1 Procent, sind die gewöhnlich in den Pflanzen vorkommenden (Kali ist prävalirend). — Zur **Werthsbestimmung der Zuckerrüben** mittelst chemischer Untersuchung wird es sich vorzugsweise um die Feststellung der Menge trockener Substanz und des Zuckergehaltes handeln. Erstere Substanz erfährt man am besten auf folgende Weise: die nach Abtrennung der Fasern und der Blattkrone durch Abbürsten gereinigte Rübe wird gewogen, darauf in schmale Scheiben geschnitten, diese an einen Faden gereiht und mittelst desselben in einem Trockenraume oder in der Nähe eines geheizten Ofens aufgehängt, bis sie sich nicht mehr feucht anfühlen, die Austrocknung sodann in einem Luft- oder Oelbade bei 110° vollendet, und der Rückstand gewogen. Schwieriger ist die Ermittelung des Zuckergehaltes. Zu den zuverlässigsten und leicht ausführbarsten Methoden gehört die Gährungsprobe und die Prüfung mit dem Polarisationsapparate, während diejenige Prüfung, welche sich auf Ermittelung des specifischen Gewichtes des Saftes gründet, wegen der in dem Safte enthaltenen anderen Stoffe außer dem Zucker nur annähernd richtige Resultate giebt. — Die **Gährungsprobe** gründet sich darauf, daß 100 Theile Zucker, indem sie der alkoholischen Gährung vollständig unterliegen, dabei genau in 51,46 Theile

Kohlensäure und 48,54 Alkohol zerfallen. Indem die Kohlensäure aus der gährenden Flüssigkeit entweicht, erleidet das Gemisch eine entsprechende Gewichtsverminderung. Es bleibt zwar ein der Flüssigkeit ungefähr gleiches Volum Kohlensäure gelöst, deren Gewicht compensirt sich aber annähernd gegen das mit der entweichenden Kohlensäure verdampfende Wasser. Ferner darf man, mit Rücksicht darauf, daß etwas Zucker der Verwandlung in Kohlensäure und Alkohol entgeht, indem er sich zu Milchsäure umsetzt, anstatt 51,46 Proc. Kohlensäure genau die Hälfte vom Gewichte des Zuckers rechnen. War daher das Gefäß mit dem zur Gährung angesetzten Gemisch vor Beginn der Gährung gewogen, und wägt man es nach beendigter Gährung wieder, so entspricht der beobachtete Gewichtsverlust einem doppelten Gewichte Zucker. Der Versuch wird auf folgende Weise ausgeführt: man zerreibt ungefähr 1 Kilogr. Rüben auf einer Handreibe, preßt den Brei durch ein reines trockenes Tuch und mischt dem in einem reinen Glasgefäße aufgefangenen Safte sogleich 15 Tropfen Schwefelsäure bei. Letztere soll das Schleimigwerden des Saftes verhindern, und unterstützt die der Gährung vorausgehende Umwandlung des Rohrzuckers in den eigentlich erst gährungsfähigen Fruchtzucker. In eine zugleich mit dem später aufzusetzenden undicht schließenden Korke tarirte Flasche, welche 2 Eßlöffel breiige Hefe enthält, bringt man nun genau 200 Gramm des Rübensaftes, und läßt die Flasche dann in einem warmen Zimmer stehen, bis man keine Kohlensäureentwickelung mehr bemerkt. Je 1 Gramm Gewichtsverlust, welchen sie erlitten hat, entspricht 1 Procent Zucker. Der Uebelstand, daß dieser Versuch eine lange Zeitdauer in Anspruch nimmt, wird dadurch ausgeglichen, daß er ohne wesentlich vermehrte Mühe gleichzeitig mit mehreren Proben desselben Saftes angestellt werden kann, um durch diese Controle größere Sicherheit darzubieten. — Weit gebräuchlicher ist die Benutzung des Polarisationsapparates (vergl. pag. 63) und sie ist für den, der im Besitze eines guten Instrumentes dieser Art und in dessen Handhabung geübt ist, unstreitig das leichteste Mittel, den Zuckergehalt eines Rübensaftes mit annähernd großer Genauigkeit zu erfahren. Der einzelne Experimentator thut wohl, sich auf den Gebrauch des ihm zu Gebote stehenden Apparates zuerst mit reinen Zuckerlösungen, deren Concentration ihm möglichst genau bekannt ist, einzuüben. Soll Rübensaft untersucht werden, so muß man denselben zuvor durch Vermischen mit Bleiessig (dargestellt, indem man in einer Flasche 6 Theile Bleizucker und 3 Theile schwachgeglühte und sodann fein zerriebene Bleiglätte mit 20 Theilen Wasser übergießt, das Gemenge oft umschüttelt und in gelinder Wärme stehen läßt) klären und entfärben. 10 Raumtheile Saft vermischt man innig mit genau 1 Raumtheil Bleiessig, läßt das Gemisch einige Zeit mit der Luft in Berührung, und schüttelt es unterdeß öfter um, filtrirt es darauf durch ein trockenes Filter in ein trockenes Glas. Zu den Graden, welche der Polarisationsapparat anzeigt, addirt man $^1/_{10}$ derselben hinzu, um die durch den Bleiessig bewirkte Verdünnung zu compensiren. Beträgt der abgelesene Drehungswinkel z. B. 16 Grade, so müßte man 1,6 Grad hinzuaddiren. Nach der von Mitscherlich

angegebenen Construction des Apparates entsprechen 17,6 Grade einer Drehung nach rechts $12^1/_4$ Procent Zucker. Zu genauen Versuchen (und dies gilt namentlich für Zuckerlösungen von unter 10 oder über 20 Proc.) muß das specifische Gewicht noch besonders mit berücksichtigt werden: der auf ein bestimmtes Volumen, z. B. für 100 Cubikcentimeter, ermittelte Zuckergehalt ist durch das specifische Gewicht der Flüssigkeit zu dividiren, wenn die gefundene Zahl Gewichtsprocente derselben Flüssigkeit ausdrücken soll. Gebräuchlicher als der Mitscherlich'sche Apparat ist jetzt das Saccharometer von Soleil-Ventzke, ein complicirter Polarisationsapparat, dessen Grade aber unmittelbar Gewichtsprocente Zucker angeben.

Bei reinen Zuckerlösungen drückt das specifische Gewicht die Zuckerprocente nach der bereits pag. 93 mitgetheilten Balling'schen Tabelle aus. Dabei ist in Bezug auf den Gebrauch dieser und anderer ähnlicher Tabellen daran zu erinnern, daß die Ermittelung des specifischen Gewichtes bis zur vierten Decimalstelle zu den größten physikalischen Schwierigkeiten gehört, und daß die mit den gewöhnlichen Hülfsmitteln gefundenen Zahlen der dritten Decimalstelle nicht einmal mehr reelles Zutrauen verdienen. Bei der Prüfung von Zuckerrübensaft werden die Angaben der Tabelle um so zutreffender den Zuckergehalt bezeichnen, je weniger sich anderweitige lösliche Stoffe neben dem Zucker in dem Safte befinden. Hätte man z. B. das specifische Gewicht 1,07 gefunden, welches bei einer reinen Zuckerlösung 16 Proc. Zucker bedeutet, so könnte man davon 2 Proc. für Salze 2c. rechnen, und den wirklichen Zuckergehalt zu 14 Proc. annehmen. Einmal aber ist die Voraussetzung, daß 2 Procent, in diesem Falle also $^1/_7$ des Zuckers, für andere lösliche Stoffe zu rechnen sind, nur ganz ungefähr zutreffend, oft sogar sehr wenig begründet; und sodann erhöhen andere lösliche Stoffe das specifische Gewicht nicht in demselben Verhältnisse wie der Zucker.

Die Darstellung des Zuckers aus den Rüben gründet sich zunächst darauf, daß die löslichen Stoffe der Rüben von den unlöslichen getrennt werden. Dies kann sowohl durch Auspressen wie durch Auslaugen (Maceriren, Diffusion) geschehen; beides erfordert aber eine vorausgegangene entsprechende Zerkleinerung der Rüben, da der Saft von Zellen, die unter einander zu einem dichten Gewebe verbunden sind, eingeschlossen ist, und durch Druck nicht anders zum Ausfließen zu bringen ist, als nach vorausgegangener Zerreißung der Zellwandungen, von extrahirenden Flüssigkeiten aber auch nicht aufgenommen werden kann, wenn diese selbst nicht in Zellen eindringen können. Das bisher verbreitetere Fabrikationsverfahren ist dasjenige, wobei der Saft durch Zerreiben und Auspressen der zuvor gewaschenen Rüben gewonnen wird; in neuerer Zeit wird dies Verfahren immer mehr durch das sogenannte Diffusionsverfahren verdrängt. Auf die Operation der Saftgewinnung folgen der Reihe nach das Läutern des Saftes, das Eindampfen desselben bis zu einem gewissen Concentrationsgrade, das Filtriren durch Kohle, das fernere Verdampfen dieses Filtrates oder sogenannten Klärsels, die Krystallisation des Zuckers, das Formen und Auswaschen (Decken) der Krystallmasse, endlich das Trocknen. Das Waschen und Zerreiben geschieht durch ähnliche mechanische

Hülfsmittel, wie sie bereits für die Kartoffelstärkefabrikation beschrieben sind, das Waschen also durch die Champonnais'sche Lattentrommel, das Reiben durch die mit Sägeblättern besetzte Thierry'sche Reibmaschine. Die Waschtrommel verarbeitet bei 12 Fuß Länge und $3^1/_2$ Fuß Durchmesser täglich 1000 Centner Rüben. Sogleich nach dem Waschen werden die Rüben durch Händearbeit mittelst Messer von den Köpfen, den fauligen und holzigen Stellen befreit. Aus den so gereinigten Rüben wird nun der Saft nach folgenden Methoden gewonnen:

1. Durch Auspressen. Die Rüben werden auf der schon genannten Reibe zerrieben. Bei der Reibmaschine dienen zum Vorschieben der Rüben gegen den Reibcylinder die von der Maschine mit in Thätigkeit gesetzten sogenannten Poussoirs, deren drückende Wirkung durch angehängte Gewichte modificirt werden kann. In vielen Fabriken läßt man während des Zerreibens der Rüben einen schwachen Wasserstrahl auf die Reibe auffließen, indem man dadurch einen feineren Brei erhält, die nachtheilige Erwärmung des Breies verhütet, und die Ausbeute an Zucker vermehrt, und diese Vortheile für überwiegend hält gegen den Nachtheil, der aus der Verdünnung des Saftes erwächst. Eine einfache Reibe von 22 bis 24 Zoll Durchmesser und 13 Zoll Breite des Reibcylinders kann bei 800 bis 900 Umdrehungen in der Minute in 24 Stunden 600 Centner Rüben verarbeiten. Als durchschnittlicher Aufwand an Maschinenkraft für den Betrieb der Reiben und Pressen kann für je 100 Centner täglich verarbeiteter Rüben bei dem Gebrauche von Dampfmaschinen 1 Pferdekraft, für einen größeren Betrieb (über 500 Centner täglich) weniger, für einen kleineren mehr gerechnet werden. — Zum Auspressen des Breies dienen hydraulische Pressen mit stehendem Cylinder und zwei Druckpumpen von gleichem Cylinder. Die Beschickung der Presse geschieht so, daß man den Brei in Säcke füllt oder in (am besten wollene) Tücher einschlägt, und auf der Preßplatte 26 bis 50 solcher eingeschlagenen Breiportionen, jede von der anderen durch Weidengeflechthorden oder Eisenblechtafeln getrennt, gleichmäßig über einander schichtet. Jede Pressung dauert etwa 15 Minuten. Einer Reibe entsprechen 3 Pressen, 2 zum Vor-, eine zum Nachpressen, jene mit 8- bis 9zölligen, die dritte mit 10zölligem Preßkolben. Die Hebkraft, mit welcher der Preßkolben arbeitet, ist ungefähr gleich einem Drucke von 2- bis 300,000 Pfund. Der ausgepreßte Saft fließt herab auf die Preßplatte, von wo aus er in eine an ihrem Umfange befindliche Rinne und von da durch einen Schlauch in den Saftbehälter oder unmittelbar in die Scheidepfannen geleitet wird. Die Preßkuchen werden nach dem ersten Pressen mit Wasser angefeuchtet und einer zweiten Pressung unterworfen. Die Ausbeute an Saft beträgt ungefähr 80 Procent vom Gewichte der Rüben, hängt ab zunächst von der Qualität der Rüben, sodann von der Feinheit des Breies und von der Menge Wasser, welche beim Reiben auffloß, und besonders auch von der Leistung der Presse. Das abgepreßte Rübenmark dient als Viehfutter. Es enthält 33 bis 35 Procent trockene Substanz, und kann seinem Futterwerthe nach mindestens dem $1^1/_2$fachen Gewichte Rüben gleichgesetzt werden. Es läßt sich in ge-

mauerten Behältern oder in Miethen zusammengetreten bis zum Sommer hin aufbewahren, ohne durch die alsbald eingetretene Säuerung an Werth zu verlieren. — Wegen der großen Neigung des Saftes, sobald er mit der Luft in Berührung gekommen ist, sich zu verändern, namentlich zu säuern, muß die Verarbeitung desselben möglichst beschleunigt werden. War er erst der Siedetemperatur unterworfen, so ist das Ferment getödtet. Reibe, Pressen und Preßtücher, überhaupt alle Theile, welche mit rohem Rübenbrei oder Saft in Berührung kommen, sind daher täglich mindestens einmal sorgfältigst abzuwaschen, wobei man Kalkwasser als säuretilgendes Mittel zu Hülfe nimmt.

2. Durch Ausschleudern. Dies Verfahren beruht in der Anwendung der später noch näher zu erwähnenden Centrifugen. Der ausgepreßte Brei kommt zuerst unverdünnt in die Schleudern; der Rückstand wird später noch zweimal mit Wasser angerührt und ebenso behandelt, wobei der so erhaltene dünnere Saft zweckmäßig zur Maceration von zuckerreicherem Rübenbrei verwandt wird. Man hat auf diese Weise bis zu 87,45 Procent Saft aus den Rüben erhalten.

3. Das Macerationsverfahren, zuerst von Matthieu de Dombasle in Anregung gebracht. Hiernach werden die Rüben in feine Scheiben geschnitten; eine Anzahl Gefäße sind mit den Rübenschnitten gefüllt so aufgestellt und werden so gehandhabt, daß kochendes Wasser, nachdem es den Inhalt des ersten Gefäßes extrahirt hat, in ein zweites Gefäß, von da in ein drittes und so fort abfließt, bis eine fernere Concentration des Extractes nicht erreichbar ist. Da die Flüssigkeit während der Abkühlung leicht säuert, so hat man den Extractionsapparaten eine dahin veränderte Construction gegeben, daß sie, während sie in Thätigkeit gesetzt sind, verschlossen bleiben, und die Temperatur in dem ersten auf 90° C., in den anderen auf 80° erhalten wird. Nach dem Verfahren von Schützenbach werden getrocknete Rüben der Extraction unterworfen. Die Rüben sind in fingerdicke prismatische Stücke geschnitten; das Trocknen geschieht bei 50° auf einer Art Rauchdarre, und die Extraction erfolgt mittelst kochenden Wassers in geschlossenen Cylindern, nachdem die getrockneten Rüben zuvor mit dünner Kalkmilch angefeuchtet sind. Der Vortheil dieser Maceration trockener Rüben liegt in besonderen Umständen, welche local von überwiegender Bedeutung sein können. Der Betrieb ist nicht auf die eine Hälfte des Jahres beschränkt, es kann daher mit den vorhandenen Einrichtungen und Utensilien ein weit größeres Quantum Rüben verarbeitet werden; er ist ferner nicht auf den Verbrauch von Rüben angewiesen, welche in der Nähe der Fabrik gebaut werden, und wird auch nicht dadurch beeinträchtigt, daß die Abfälle der Rüben für den Zweck der Viehfütterung unbrauchbar sind.

4. Das Diffusionsverfahren. Dasselbe verdrängt immer mehr die früheren Methoden und besteht darin, daß die in möglichst feine Streifen oder Scheiben geschnittenen Rüben mit Wasser von 50 bis 60° digerirt werden. Diese Digerirung wird verschiedene Male, und zwar mit minder warmem Wasser wiederholt. Der Zucker tritt hier durch

sogenannte Osmose aus den Zellen heraus, während Eiweißstoffe ꝛc. zurückbleiben, worin eben ein großer Vortheil dieses Verfahrens liegt.

Die Läuterung (Scheidung) des Saftes. Aus den bereits oben angegebenen Gründen ist die möglichst beschleunigte Erhitzung des Saftes bis zu der Temperatur, wobei Eiweiß gerinnt und Säuerungsfermente getödtet werden, durchaus nothwendig, wenn man nicht, wie es früher in deutschen Fabriken geschah, aber allgemein wieder aufgegeben ist, der Fermentation durch einen Schwefelsäurezusatz vorbeugen will. Bei der Läuterung combinirt man diesen Proceß des Erhitzens bis 85° C. mit dem Zusatze von Kalk, und zwar abweichend von der Läuterung des Rohrzuckersaftes in den Kolonien so, daß der Kalk erst hinzugefügt wird, nachdem die Coagulirung des Rübensafteiweißes stattgefunden hat, und während man die Erreichung der Temperatur von 85° C. möglichst beschleunigte, wird nach dem Kalkzusatze die Hitze nur allmälig bis zu einer dem Siedepunkte nahen Temperatur gesteigert. Setzt man den Kalk vorher zu, so nimmt das Coagulum eine mehr lockere und schmierige als zum Sedimentiren und Klären geneigte flockige Beschaffenheit an, indem der Kalk aus den vorhandenen Kaliumsalzen Kali frei macht, welches der Gerinnung des Eiweißes hinderlich ist, während das bereits coagulirte Eiweiß von der sehr verdünnten Kalilösung kaum afficirt wird. Das Quantum des nöthigen Kalkes ist je nach der Beschaffenheit der Rüben verschieden, und bei denselben Rüben vergrößert es sich nach der Aufbewahrungszeit. Es beträgt ungefähr 0,75 bis 1 Proc. vom Gewicht der Rüben, und läßt sich leicht durch Vorversuche im kleinen Maßstabe feststellen, indem man eine abgewogene Menge Kalk zu dünnem Brei löscht, und ausprobirt, wie viel desselben zu einem abgemessenen Volum Saft zugesetzt werden muß, um in diesem, wenn er zuvor auf 82° C. und nach dem Kalkzusatze bis nahe zum Siedepunkte erhitzt war (was im Wasserbade geschehen kann), eine rasche und vollständige Klärung zu bewirken, erkennbar daran, daß das gebildete Coagulum Neigung zeigt, sich zu Boden zu senken, und das Gemisch aufs Filter gebracht ein vollkommen klares Filtrat liefert. Der zur Läuterung dienende Kessel (die Scheidepfanne) ist so groß, um 800 bis 1000 Liter und mehr Saft aufnehmen zu können. Er hat einen halbkugelförmigen Boden, an welchen ein kupferner Mantel angeschraubt ist. In den Zwischenräumen zwischen Boden und Mantel läßt man, wenn der Inhalt der Pfanne erhitzt werden soll, Dampf einströmen, dessen Menge je nach Bedürfniß durch Stellung des Dampfhahnes regulirt werden kann. Man schließt den Hahn sofort, und läßt den Dampf aus dem Zwischenraume zwischen dem Boden und Mantel der Pfanne durch den geöffneten Lufthahn ausströmen, wenn der mit dem nöthigen Kalkzusatze versehene Saft aufzuwallen beginnt und die gebildete Schaumdecke an verschiedenen Stellen durchbrochen wird. Nachdem nun das Coagulum mit dem Kalkniederschlage sich zu einer dichten Schaumdecke und zu einem Bodensatze abgesondert hat, läßt man den Saft mittelst eines bis nahe zum Boden der Pfanne reichenden Hebers durch ein wollenes Tuch in den Saftbehälter klar ablaufen, der dann auch noch

den von Schaum und Bodensatz klar abgepreßten Rest des Saftes aufnimmt. Die durch Hitze coagulirten und durch den Kalk ausgefällten Stoffe, welche sich in dem Schaume und Bodensatze befinden, haben, sofern sich Eiweiß und sonstige stickstoffhaltige Substanzen und fast der ganze Phosphorsäuregehalt des Saftes darin befinden, einen gewissen Düngungswerth. Der geläuterte Saft ist theils von jenen Stoffen, theils von einigen unorganischen Basen (Magnesia, Manganoxydul, Eisenoxyd), theils von Oxalsäure und etwaigen anderen organischen Säuren befreit, welche, an alkalische Basen gebunden, sich vorher darin befanden, ferner von Farbstoff, wachsartigen und anderen zur Trübung des rohen Saftes beitragenden Substanzen. Die nach dem Kalkzusatze sich alsbald zu erkennen gebende Ammoniakentwickelung kann sowohl von Ammoniumsalzen, deren Säure sich mit dem Kalke verband, als von organischen Stickstoffverbindungen herrühren, welche in den geläuterten Saft übergingen und durch Kalk oder das mittelst desselben frei gewordene Alkali eine fortgesetzte Zersetzung erfahren. Unter den Substanzen, welche der geläuterte Saft neben dem Zucker noch aufgelöst enthält, befindet sich also freies Kali und Natron, Chlorkalium und Chlornatrium, schwefelsaures und salpetersaures Kalium, ein eigenthümlicher den Rübengeschmack und ein anderer die graugelbliche Färbung bedingender organischer Stoff, ferner nach Maßgabe der Umwandlung, welche vor der Läuterung in Folge entstandener Säure ein Theil des Zuckers in Fruchtzucker erfahren hatte, die Zersetzungsprodukte des letzteren, endlich eine Verbindung des Rohrzuckers mit dem überschüssig zugesetzten Kalk. Dieser Zuckerkalk ist durch Kohlensäure zersetzbar; läßt man dieselbe auf seine Lösung einwirken, so wird unveränderter Zucker und kohlensaures Calcium gebildet. Ohne Anwendung der Kohlensäure muß die Knochenkohle die Entfernung des Zuckerkalkes aus dem Safte mit übernehmen; es wird also durch die Kohlensäure der Vortheil erreicht, daß die Wirkung der Knochenkohle sich auf andere Stoffe besser concentriren kann. Man braucht daher auch nicht aus Rücksicht für die Knochenkohle darauf bedacht zu sein, durch Anwendung eines zur Scheidung eben ausreichenden Quantums Kalk die Menge des Zuckerkalkes auf ein Minimum zu beschränken. In den Fabriken, welche auf Anwendung von Kohlensäure zur Zersetzung des Zuckerkalkes eingerichtet sind, wird bei der Läuterung deshalb fast 3mal soviel Kalk verbraucht, wie ohne Benutzung der Kohlensäure. Das Verfahren weicht auch ferner darin ab, daß der geläuterte Saft nicht erst weiter concentrirt, sondern sogleich mit Kohlensäure behandelt und dann durch Knochenkohle filtrirt wird. Das Eindampfen auf 10—12° Beaumé (18—21 Grade des Saccharometers) sollte dazu dienen, die zersetzende Wirkung des Kalkes zu verlängern, dies wird aber durch die gleich bei der Scheidung angewandte größere Menge Kalk ersetzt. Die Kohlensäure wird in besonderen Apparaten erzeugt, in denen glühende Kohle mittelst hindurchgetriebener Luft verbrannt wird. Die so erzeugte Kohlensäure, welcher das von der verbrauchten Luft übrig gebliebene Stickstoffgas beigemengt ist, auf zweckentsprechende Weise mit dem geläuterten Safte in Berührung gebracht, zersetzt den aufgelösten Zuckerkalk, und kohlensaures

Calcium schlägt sich nieder. Der so durch diese sogenannte Saturation, die in verschiedener Weise geschieht, gereinigte Saft kann nun, nachdem er von diesem Niederschlage abgeklärt ist, sogleich der weiteren reinigenden Einwirkung der Knochenkohle anheim fallen. — Die Knochenkohle (s. das Nähere über dieselbe im ersten Bande) hat bisher durch kein ihr gleichwirkendes Surrogat ersetzt werden können. Wegen des ausgezeichneten Grades, in welchem sie Zuckerlösungen von verunreinigenden und namentlich die Krystallisirbarkeit des Zuckers beeinträchtigenden Beimengungen reinigt, ist sie für die Zuckerfabrikation ein unentbehrliches Hülfsmittel. Ihr Consum wird zu 10 bis 15 Procent vom Gewichte der verarbeiteten Rüben angenommen. Da sie aber nach dem Gebrauche von Neuem wirksam (wieder belebt) werden kann, indem man sie angefeuchtet auf Haufen liegen läßt, bis die von ihr absorbirten organischen Substanzen durch Fermentation zersetzt sind, darauf auswäscht und nochmals glüht, so bedarf es immer nur wieder derjenigen Ergänzung, welche dem bei der Wiederbelebung unvermeidlichen Verluste entspricht, d. i. $^1/_{10}$ bis höchstens $^1/_5$. Die Art der Anwendung der Kohle ist die, daß man den geläuterten und noch heißen Rübensaft (oder bei der Zuckerraffination die Lösung des Rohrzuckers) durch cylindrische Gefäße hindurchlaufen läßt, welche mit gekörnter Knochenkohle gefüllt sind. Diese Kohlenfilter sind 4 bis 6 Meter hoch und 0,6 bis 1 Meter weit. Sie sind hervorgegangen aus der allmäligen Vervollkommnung des Princips der Dumont'schen Filter, und werden häufig auch noch so benannt. Es sind immer mehrere derselben vorhanden, so daß bei alternirendem Gebrauche derselben die Filtration nicht unterbrochen wird. So lange die Kohle in einem Filter noch ihre Dienste thut, läuft der Saft vollkommen farblos und rein süß schmeckend ab; fängt er an gelblich gefärbt abzufließen, so kommt ein neubeschicktes Filter an die Reihe, und aus dem gebrauchten wird der rückständige Saft durch Wasser verdrängt. — Es folgt nun die Concentrirung des Saftes durch Verdampfung, eine Operation, von deren zweckmäßiger Ausführung viel abhängt, weshalb auch der Scharfsinn der Techniker auf die Construction guter Abdampfapparate besonders gerichtet gewesen ist. Die wichtigste Aufgabe dabei ist, die Verdampfung möglichst zu beschleunigen, überhaupt die Hitze auf den Saft nicht weiter einwirken zu lassen, als unumgänglich nothwendig ist. Die Erhitzung geschieht durch Wasserdämpfe, welche sich in einem am Boden der Siedepfanne liegenden Röhrensystem ausbreiten und die nöthige Spannung (erhöhte Temperatur) haben, um, indem ihre Wärme durch die Röhrenwandungen hindurch der Flüssigkeit mitgetheilt wird, diese im Kochen zu erhalten. Apparate dieser Art sind die jetzt fast allgemein in Gebrauch gekommenen länglich-viereckigen Pecqueur'schen Pfannen. War der Saft (Dünnsaft) unmittelbar nach der Läuterung durch Kohle filtrirt, so setzt man die Verdampfung fort bis auf 20° Beaumé (36 Saccharometergrade), und wiederholt dann die Filtration dieses Dicksaftes durch Kohle. Vor der Anwendung der Kohlensäure zur Zersetzung des Zuckerkalkes aber war es üblich, den Saft erst auf 10 bis 12° B. einzudampfen; hierauf wurde er mindestens auf

20° B. gebracht, ehe er zum zweiten Male aufs Kohlenfilter kam. Der concentrirtere Saft heißt nach der zweiten Filtration Klärsel. Was die Concentration desselben betrifft, so kann sie durch das Einwerfen erhöht sein. Hiermit hat es folgende Bewandtniß: In dem von den zuerst gewonnenen Zuckerkrystallen abgelaufenen Syrup ist noch Zucker enthalten, welcher, nachdem er durch weiteres Verkochen krystallinisch dargestellt ist, zweites Produkt heißt im Gegensatze zu dem Erzeugnisse des ersten Verkochens. Der Darstellung des zweiten Produktes kann noch ein drittes u. s. f. folgen. Das Auflösen des zweiten Produktes im eingedampften Rübensafte heißt das Einwerfen, und geschieht unmittelbar vor der zweiten Filtration durch Kohle. Das Klärsel wird hierdurch relativ gehaltvoller an krystallisirbarem Zucker und liefert ein entsprechend besseres erstes Produkt. — Das Eindampfen des Klärsels bis zur Krystallisation nennt man das Verkochen. Da mit der Concentration des Saftes der Kochpunkt steigt, so wird die Krystallisirbarkeit des Zuckers um so mehr gefährdet, je mehr sich die Verdampfung dem Ende nähert, und die Temperatur eine entsprechend höhere wird. Man ist daher bei der Vervollkommnung der durch directes Feuer oder durch Wasserdämpfe von höherer Spannung geheizten offenen Abdampfapparate nicht stehen geblieben, sondern ist von den zur ersten Kategorie gehörigen Kipp- oder Schaukel-Pfannen zu dem Princip des Verkochens im luftverdünnten Raume mittelst geschlossener Pfannen übergegangen. Der Urheber dieser Vacuum-Pfannen ist der Engländer Howard, nach welchem dieselben noch immer benannt werden, wenn ihre Construction auch manche wesentliche Verbesserung erfahren hat. Der ganze Apparat besteht aus drei Hauptheilen: dem eigentlichen Kochgefäß oder der Pfanne, dem Condensator und der Luftpumpe. Die Pfanne hat eine linsenförmige Gestalt, der untere Theil ist flacher, der obere mehr halbkugelig; beide Hälften sind luftdicht übereinander geschraubt; auf dem Boden der unteren, zur Aufnahme des Klärsels dienenden liegt ein Schlangenrohr, welches, indem Wasserdämpfe einströmen, zum Erhitzen des Klärsels dient und außerdem ist von den Theilen der unteren Hälfte noch die an der untersten Stelle in der Mitte angebrachte, durch ein Ventil verschließbare, zur Entleerung der Pfanne dienende Oeffnung zu bemerken. Die obere halbkugelige Hälfte der Pfanne verlängert sich oben in einen kurzen Cylinder, dessen Boden zugleich als Mannloch dient und von welchem seitlich ein Rohr nach dem Condensator abführt. An der Wölbung sind verschiedene zum Betriebe der Pfanne nöthige Theile angebracht, nämlich: der Hahn zum Einlassen des Klärsels, der das Einströmen des Dampfes regulirende Hahn, zwei einander gegenüberstehende Gläser zur Beleuchtung des inneren Raumes und um in denselben hineinsehen zu können, das den Grad der Evacuirung anzeigende Barometer, ein bis in das Klärsel hinunterreichendes Thermometer, ein zum Einlassen von Fett (welches das Schäumen beseitigen soll) dienender Trichter, ein das Herausnehmen kleiner Portionen Zuckermasse gestattender Probehahn, der zur vollständigeren Erreichung dieses Zweckes dienende Stecher, der gleichfalls so construirt ist, daß bei seinem Gebrauche der luftdichte Verschluß des

Apparates nicht unterbrochen wird. Der Condensator ist ein aufrecht stehender cylindrischer Raum, in welchem von unten ein mit der Luftpumpe in Verbindung stehendes, oben offenes Rohr einmündet, bis etwa in die Mitte desselben reicht ein nach oben durch den Deckel des Cylinders zu einem Behälter mit kaltem Wasser führendes Rohr, dessen unteres Ende, also innerhalb des Condensators, mit vielen feinen Löchern versehen ist, so daß die durch die Thätigkeit der Luftpumpe in das oben offene Rohr aus der Pfanne übergeführten Wasserdämpfe durch Einströmen kalten Wassers aus jenen Löchern verdichtet werden. Nachdem durch die Luftpumpe und nach eingetretenem Kochen durch die Wasserdämpfe die Luft aus dem Apparate entfernt ist, unterhält das in den Condensator einströmende Wasser allein den nöthigen Grad der Evacuirung und die Luftpumpe hat alsdann nicht mehr als solche, sondern nur noch als Wasserpumpe zu wirken, also das condensirte und eingeströmte Wasser zu entfernen. Das Princip des ganzen Apparates und das Wesentliche seiner Construction wird nicht geändert, wenn die Entfernung der Luft vor Beginn des Kochens nicht durch Ansaugung der Luft, sondern durch Wasserdämpfe, welche dieselbe verdrängen, bewerkstelligt wird. Die Regulirung des Siedens geschieht sowohl durch die Reichlichkeit des Einströmens von Dämpfen in das Schlangenrohr, wie durch die Evacuirung des Raumes in der Pfanne oder vielmehr nach Entfernung der Luft durch Verminderung der Spannkraft des aus dem kochenden Klärsel entwickelten Wasserdampfes, also durch den Grad der Condensirung des letzteren. Selbstverständlich wird das Kochen so weit beschleunigt, als es ohne Ueberschäumen geschehen kann; die Temperatur erhält man dabei auf ungefähr 70° C. und die Spannkraft der Wasserdämpfe ist so vermindert, daß die Quecksilbersäule im Barometer nur 2—4 Zoll hoch steht. Nachdem das Sieden einige Zeit, etwa $^3/_4$ Stunden, angedauert hat, kann man in getheilten Portionen, je $^1/_{10}$ der ursprünglich in die Pfanne gebrachten Quantität (6—800 Kilogr.) Klärsels zulassen und so diese im Ganzen um $^3/_5$ vermehren. Von großer Wichtigkeit ist es, das Verkochen genau in dem geeigneten Momente, d. i. gerade dann zu unterbrechen, wenn diejenige Concentration erreicht ist, daß der zur Krystallisation befähigte Theil der Masse nach dem Erkalten krystallinisch erstarrt, das Uebrige (die Melasse) aber noch einen hinreichenden Grad von Dünnflüssigkeit besitzt, um sich von den Krystallen trennen zu lassen. Weder das specifische Gewicht, noch der Siedepunkt können als sicherer Anhalt dienen, da nicht allein das Verhältniß des Wassers zur trockenen Substanz entscheidet, sondern zugleich die Beschaffenheit der letzteren, z. B. ihr Gehalt an Salzen. Das specifische Gewicht des fertig (blank) gekochten Klärsels entspricht ungefähr 40 bis 42° B., beobachtet nämlich mittelst des in die heiße Flüssigkeit gesenkten Aräometers. Der Siedepunkt (an freier Luft) ist bis ungefähr 116° C. gestiegen. Da hauptsächlich das Consistenzverhalten über den richtigen Grad des Verkochens entscheidet, so beziehen sich auch die Prüfungsmittel hierauf. Bei der Fadenprobe sieht man zu, wie sich die eingedickte Masse verhält, wenn man eine kleine Portion derselben zwischen Daumen und Zeigefinger zer-

reibt und dann beide Finger von einander trennt, ob und in welcher Art sie sich dabei in Fäden zieht. Die Pustprobe besteht darin, daß man gegen die Löcher eines Schaumlöffels bläst, an welchem etwas von der Masse haftet und beobachtet, wie sich die so entstehenden Bläschen verhalten.

Aus den Pfannen wird der fertig gekochte Zucker in Behälter abgelassen, worin man ihn, wenn das Kochen in offenen Pfannen stattfand, bis etwa 84° C. abkühlen läßt oder wenn in der Vacuum-Pfanne gekocht war, bis zu derselben Temperatur erwärmt. Durch Umrühren wirkt man der Bildung zusammenhängender Massen größerer Krystalle entgegen. Er wird sodann in Füllbecken geschöpft und mittelst dieser in die Formen gefüllt; so nennt man die länglich trichterförmigen Behälter, welche dem Zucker die bekannte Hutform geben, indem er in ihnen erstarrt. Früher waren die Formen allgemein aus einer feinen unglasirten Thonmasse gefertigt und jede auf einem besonderen urnenförmigen Untersatze (Pott) aufgestellt. Jetzt bestehen sie meist aus Eisenblech und sind durch guten Firnißanstrich vor dem Rosten geschützt. Statt der Potten dienen Bretter-gestelle mit reihenweis gebohrten Löchern zur Aufstellung der Formen und unterhalb der Reihen befinden sich Blechrinnen, um die aus den Formen abfließende Melasse nach größeren Sammelgefäßen hinzuleiten. Die Größe der Formen richtet sich nach der Qualität des Zuckers, welcher darin erstarren soll: in kleineren Formen findet die Erkaltung und mithin die Krystallisation rascher statt und die so entstehende feinkörnige Krystallmasse hält die beigemengten Verunreinigungen fester zurück. Daher wählt man die Formen um so größer, je minder rein die Zuckermasse ist. Man unterscheidet Raffinade-, Melis-, Lumpen- und Baster-Formen; die ersten beiden dienen zur Bereitung weißen Hutzuckers, während die bis zu 150 Pfund Zuckermasse fassenden großen Formen nur einen zu weiterer Verarbeitung bestimmten Zucker aufzunehmen bestimmt sind. Das Einfüllen in die Formen geschieht in einem besonderen, auf 35—38° C. geheizten Raume, der Füllstube. Die Oeffnung in der Spitze der Form ist durch einen Leinwandpfropfen verschlossen; derselbe wird entfernt, nachdem die Krystallisation der während des Erkaltens durchgerührten Zuckermasse vollendet ist. Auf den geheizten Bodenräumen der Fabrik findet nun das Abfließen des bei dieser Temperatur hinreichend flüssig gebliebenen grünen Syrups in die untergestellten Potten oder Rinnen statt. Dasselbe ist nach ungefähr 24 Stunden vollendet, und es folgt hierauf das Decken des Zuckers. So nennt man das früher übliche Auflegen nassen Thonbreies oder das jetzt allgemeiner eingeführte Aufgießen einer concentrirten Zuckerlösung auf die zuvor abgekratzte und abgeebnete Basis der Brode. Es hat den Zweck, den Syrup, welcher noch innerhalb der Zuckerbrode den Krystallen adhärirt, analog der Auswaschung eines Filterinhaltes, durch die von der Basis nach der Spitze zu herabsickernde reine Zuckerlösung zu verdrängen. Je concentrirter die Zuckerlösung ist, um so dichter bleibt die Krystallmasse, da im umgekehrten Falle aus derselben ein Theil des erstarrten Zuckers aufgelöst wird. Der beim Decken abfließende Deck-Syrup ist von besserer Qualität wie der

grüne und giebt daher mit diesem zusammen verarbeitet ein besseres Produkt, als der grüne Syrup für sich allein. Durch Wiederholung des Deckens wird der Zweck, den Syrup aus den Zuckerbroden zu entfernen und diesen dadurch ein rein weißes Ansehen zu geben, noch vollständiger erreicht. Da es aber viel Zeit in Anspruch nimmt (jede Deckung 8 bis 14 Tage), so ist man darauf bedacht gewesen, zu demselben Ziele auf gleich vollkommene Weise durch einfachere Hülfsmittel und in viel kürzerer Zeit zu gelangen. Dadurch, daß man die Formen mit der Spitze auf Oeffnungen eines Systems liegender Röhren aufsetzt und diese mittelst der Luftpumpe evacuirt (sogenannte Nutschapparate), also den Luftdruck auf den Inhalt der Formen wirken läßt, beschleunigt man wesentlich das Ablaufen des Syrups. In Bezug auf das Verhältniß des trocknen Zuckers und der Syrupmenge, welche der Inhalt einer Form giebt, kann man annehmen, daß von 100 Theilen körniger Zuckermasse 33 Theile grüner Syrup ablaufen. Der zurückbleibende feuchte Zucker enthält 15 Procent Wasser; seine Menge wird durch das Decken so vermindert, daß etwa 36 Theile trockener und reiner Zucker resultiren. — Kürzere Zeit hindurch wurden zu diesem Zwecke die Schützenbach'schen Kästen angewandt. Es sind dies hölzerne (oder blecherne) Kästen, 18 bis 24 Zoll lang und breit und 6 Zoll hoch, nach unten etwas verjüngt; der Boden ist mit Blech ausgeschlagen und $^1/_2$ Zoll oberhalb desselben ein aus Eisendraht geflochtener, als Filter dienender Rahmen eingelegt. Diese Kästen werden, mehrere Reihen übereinander, in einem auf 35° C. geheizten und durch Wasserdämpfe mit feuchter Luft versehenen Locale aufgestellt und mit einer Zuckermasse gefüllt, welche in großen Krystallisationsgefäßen (von 8 bis 10 Hektoliter Inhalt) erstarrt ist. Durch eine an der vorderen Seite der Kästen unmittelbar über dem Boden befindliche Dille fließt der Syrup ab. Nachdem der grüne Syrup abgelaufen ist, wird der Inhalt der Kästen mit besserem Syrup gedeckt und dieses Decken mit immer besserer Zuckerlösung, im Ganzen etwa 5 mal, wiederholt, bis nach längstens acht Tagen, also in einem Zeitraum, der bei Anwendung von Formen, wegen deren verhältnißmäßig viel bedeutenderen Höhe, mindestens zu einer einzigen Deckung erforderlich ist, der Zucker vollständig gereinigt erscheint. — Die beschleunigte Entfernung des Syrups von den Zuckerkrystallen kann auch durch die Centrifugalmaschine geschehen, welche die Schützenbach'schen Kästen schon fast ganz verdrängt hat. Sie besteht aus einer auf senkrechter Welle befestigten und durch konische Frictionsrollen in Bewegung gesetzten Trommel mit Seitenwandungen von durchlöchertem starken Messingblech und inwendig mit feinem Messingdrahtgeflecht ausgelegt. Vermöge der durch 1200 bis 1500 Umdrehungen in einer Minute gesteigerten Centrifugalwirkung wird die in die Trommel gebrachte halbflüssige Zuckermasse gegen die Seitenwand gepreßt und der Syrup vollständig herausgeschleudert.

In der Art und Weise, wie man das Klärsel des mit Kohle behandelten ursprünglichen Rübensaftes dahin verarbeitet, um als erstes Produkt sogleich einen feineren Meliszucker oder ein zum Raffiniren bestimmtes minder reines Fabrikat zu erhalten und wie man den Syrup

der ersten Produkte zu ferneren Produkten immer wieder mit verarbeitet, verfahren die verschiedenen Fabriken nach ihren besonderen Maximen. Das Streben ist aber überall dahin gerichtet, nicht nur der Entstehung unkrystallisirbaren Zuckers beim Abdampfen und Verkochen vorzubeugen, sondern auch den in den Syrup übergegangenen Antheil krystallisirbaren Zuckers immer wieder zu gewinnen, bis in dem letzten Syrup, der sogenannten Melasse, die unkrystallisirbaren Gemengtheile und Salze so angehäuft sind, daß eine weitere Ausbeutung nicht möglich oder wenigstens nicht lohnend ist. Die Melasse wird entweder zusammen mit den Preßrückständen als Viehfutter oder zur Branntweinfabrikation verwendet. Sie liefert 25 bis 30 Procent ihres Gewichtes Alkohol, der aber seines üblen Geruches wegen nur geringen Werth hat. Das Phlegma (die nach dem Abdestilliren des Weingeistes von dem gegohrenen Gemische bleibende Flüssigkeit) dient zur Verdünnung neuer Melasse, wodurch der Gehalt des Rückstandes an Salzen ꝛc. sich erhöht, bis das letzte Phlegma durch Abdampfung und Calcination zu Pottasche verarbeitet werden kann, jedoch ist diese Verarbeitung der Melasse seit dem Aufkommen der Pottaschebereitung aus den Staßfurter Abraumsalzen weniger rentabel geworden. Eine solche Pottasche fand man zusammengesetzt aus:

4—11	Procent	schwefelsaurem Kalium,
17—20	„	kohlensaurem Kalium,
27—45	„	Chlorkalium,
25—34	„	kohlensaurem Natrium.

Die Darstellung feinen Zuckers aus Rohzucker oder Farin geschieht bei der Rübenzuckerfabrikation durch einen ähnlichen Raffinationsproceß, wie ihm der Kolonialzucker in den Zuckerraffinerien unterworfen wird. Der Rohzucker wird in der Hälfte seines Gewichtes Wasser gelöst, dieser Lösung auf 100 Gewichtstheile angewandten Zuckers 4—6 Theile Blut beigemischt, die Flüssigkeit auf 75° C. erwärmt, 4—5 Theile fein gemahlene Knochenkohle hinzugefügt, das Gemisch langsam bis zum Kochen erhitzt; nachdem es einige Male aufgewallt hat, wird die geklärte Flüssigkeit von der Kohle und dem diese einschließenden Eiweißcoagulum getrennt, durch ein Kohlenfilter hindurchgeleitet und dann weiter damit verfahren, wie die Verarbeitung des Klärsels beschrieben ist. — Ein sehr einfaches Verfahren der Darstellung weißeren Zuckers aus Rohzucker oder aus einem der späteren Produkte ist das Schmelzen. Man erwärmt den Zucker mit wenig Wasser auf 80° C. und bereitet so ein gleichförmiges honigconsistentes körniges Gemisch, welches unmittelbar darauf in große Formen gebracht wird: hier läßt man es erkalten und deckt auch wohl noch den Zucker, nachdem der grüne Syrup abgelaufen ist.

§. 165. Das Rentiren und überhaupt Gedeihen des Gewerbes der Rübenzuckerfabrikation ist von zu vielen außerhalb der rein technischen Sphäre liegenden Bedingungen abhängig, als daß es von diesem einen Gesichtspunkte aus auch nur annähernd richtig beurtheilt werden könnte. Allerdings müßten alle technischen Hülfsmittel der Fabrikation erst auf eine gewisse Stufe der Vollendung geführt werden, ehe das Fortbestehen

des Gewerbes als gesichert angesehen werden könnte. Die größte Vollendung der Technik wird aber bedeutungslos bleiben, wo die klimatischen Bedingungen und Bodenverhältnisse den lohnenden Ertrag einer zuckerreichen Rübe unmöglich machen. Hierzu kommen noch die übrigen landwirthschaftlichen Zustände eines Landes, namentlich in so weit sie durch die Verhältnisse der ländlichen Arbeitskräfte bedingt sind. Länder und Gegenden mit verhältnißmäßig dünner Bevölkerung, wo alle Arbeitslöhne hoch sind und die zur ausgedehnten sorgfältigen Cultur der Runkelrüben nöthigen Arbeitskräfte fehlen, oder dem für solche Verhältnisse angemessenen Getreidebau entzogen werden würden, müssen einstweilen auf die Vortheile der Rübenzuckerfabrikation verzichten. Wo aber alle jene Bedingungen sich günstig vereinigen, wie z. B. in der Magdeburger Gegend, stellt dieses Gewerbe erfahrungsmäßig nicht nur dem Unternehmer einen sicheren Gewinn in Aussicht, sondern übt auch auf die Landwirthschaft eine vortheilhafte Rückwirkung, und seine weitere gedeihliche Fortentwickelung wird zu den wichtigsten Hebeln des Nationalwohlstandes gerechnet werden dürfen, wenn erst der einem gesunden Staatshaushalte widersprechende Schutzzoll, unter welchem das Gewerbe entstanden und gepflegt worden ist, allmälig aufgegeben sein wird. So lange die Rübenzuckerfabrikation noch in ihrer Kindheit war, erweckte sie nach keiner Seite hin Bedenken, erfreute sich vielmehr des Schutzes der Staatsbehörden und wurde in den mitteleuropäischen Ländern allenthalben als eine neue Aufhülfe für die damals unter dem Drucke geringer Bodenrente seufzende Landwirthschaft begrüßt. Früher aber als man erwartet hatte, war sie zu einem solchen Aufschwunge gediehen, daß ihre Rückwirkungen auf die übrigen Interessen des Staatshaushaltes und auf die Volkswohlfahrt deutlich hervortraten. In Frankreich wurde sie ein Rival der zuckerrohrbauenden Colonien des eigenen Landes; in den deutschen Zollvereinsstaaten brachte sie ein Deficit in den Einnahmen von dem Zuckerzolle hervor und machte nun mit einem Male Jedem klar, daß jenes Deficit durch ein anderweitiges Heranziehen der Steuerkraft des Landes gedeckt werden müsse, was aber gleichbedeutend damit ist: diese Steuer sei an die Fabrikanten und die Fabrikdistricte und überhaupt Alle, welche von der Zuckerfabrikation Vortheil ziehen, zu entrichten. Wenn mit zunehmender Theuerung und eintretendem Getreidemangel die Rübencultur immer mehr Land dem Kornbau entzog, so mußte die Frage nach der Berechtigung des neuen Gewerbes in den Vordergrund treten und mindestens die Forderung gerecht erscheinen, der Fabrikation des Rübenzuckers keine Unterstützung aus den Taschen der Steuerzahlenden zu Theil werden zu lassen, ihn also mit gleichem Zolle wie den Colonialzucker zu belegen. Letzteres war allerdings schon 1840 angebahnt, wo unter dem Namen einer Controlsteuer für jeden Centner verarbeiteter Rüben $^1/_4$ Sgr. erhoben wurde. Jetzt ist die Steuer allmälig bis auf 8 Pfennige pro Centner Rüben erhöht worden. Sollte man aber den Rübenzucker plötzlich eben so hoch wie den Colonialzucker besteuern, so hieße das, ihm und dem Wohlstande ganzer Districte den Todesstoß geben. Zugleich wurde aber der Preis des von seinem Concurrenten befreiten Colonialzuckers

auf eine Höhe hinauf getrieben, welche den Consum vermindern und somit auch die Steuereinnahme beeinträchtigen mußte.

Ueber den Aufschwung der Rübenzuckerfabrikation mögen folgende Zahlen Auskunft geben. Es wurden im deutschen Reiche, resp. Zollverein versteuert:

im Jahre	1840—41	4,829,734	Centner Rüben.
„ „	1850—51	14,724,309	„ „
„ „	1860—61	29,354,032	„ „
„ „	1870—71	61,012,912	„ „
„ „	1873—74	70,509,191	„ „

§. 166. Zucker aus Ahornsaft. Während in vielen perennirenden Gewächsen gegen den Herbst hin Stärke abgelagert wird, um den jungen Organen im Frühjahr als Nahrungsmaterial zu dienen, sammelt sich im Ahorn Rohrzucker zu demselben Zwecke an. Der Zucker wird im Frühjahre mit dem aufsteigenden Safte aus allen Theilen des Baumes den Zweigen zugeführt und ist daher in diesem Frühjahrssafte aufgelöst enthalten. Das Aufsteigen des Saftes beginnt unmittelbar, nachdem die Temperatur der Luft über 0° gestiegen ist und da der Ahorn zu den in dieser Zeit von Saft strotzenden Bäumen gehört, so fließt dieser aus angebohrten Stellen des Stammes von selbst aus. Hierauf beruht die Gewinnung des Ahornsaftes. Die Darstellung des Zuckers aus demselben ist technisch ein sehr einfacher Proceß, da der Saft nur wenig andere feste Bestandtheile außer Zucker enthält und es nur einer einfachen Abdampfung bedarf, um sofort ein weißes krystallinisches Produkt zu gewinnen. Die Fabrikation des Ahornzuckers hat sich bis jetzt fast nur auf einige Theile Nord-Amerikas beschränkt, wo die zuckerreiche Ahornspecies (Acer saccharinum) als wild wachsender Baum häufig vorkommt. Als den jährlichen Ertrag eines Baumes mittlerer Größe rechnet man 113 Liter Saft und aus diesem eine Ausbeute von $2\frac{1}{2}$ Kilogr. Zucker. Der Saft der bei uns einheimischen Ahornarten ist zu arm an Zucker, um zu Fabrikationsversuchen zu ermuthigen. Der Zuckerahorn würde aber, nach einzelnen Exemplaren, welche hier und da cultivirt sind, recht gut gedeihen und wächst er nicht unter dem Druck anderer Bäume, steht er vielmehr frei und an sonnigen Orten; so giebt er einen Saft, in welchem der Zuckergehalt bis zu 3 Procent und darüber steigt.

Ueber die den Ahornsaft betreffenden Verhältnisse stellte Schulze im Frühjahre 1848 Beobachtungen an und zwar an Acer Pseudoplatanus, welche folgende Resultate ergaben: Am 28. Februar Abends wurde ein etwa 25 Jahre alter Baum 16 Zoll über dem Erdboden angebohrt und durch gleichzeitige, gleich darauf wieder verstopfte Anbohrungen in verschiedenen Höhen ermittelt, daß der Saftzufluß nur bis zur Höhe von 5 Fuß stattfand. Am anderen Morgen bei einer Lufttemperatur von 7° C. und regnerischem Wetter fanden sich in der unter dem Bohrloche aufgestellten Flasche 140 Gramm Saft angesammelt, 6 Stunden später noch fernere 205 Gr., im Ganzen also innerhalb 18 Stunden 345 Gramm. Der Zuckergehalt dieses Saftes wurde durch Abdampfen bis auf $\frac{1}{4}$ seines Gewichtes und darauf folgende Prüfung mittelst des Polarisationsappa-

rates zu 1,227 Procent bestimmt. Die Menge trockener Substanz betrug 1,53 Procent und es fanden sich in 100 Theilen Saft 0,0337 mineralische Substanzen, entsprechend 2,202 Proc. der trockenen Substanz. Beim Aufkochen zeigte sich eine reichliche Gasentwickelung (Kohlensäure?) und schwacher Eiweißschaum. Am 1. März bei + 1,5° Lufttemperatur, trübem Wetter und nach vorausgegangenem schwachem nächtlichem Froste lief nur ein Bohrloch dicht über dem Erdboden und lieferte innerhalb 18 Stunden 42,8 Gramm Saft. Die Quantität trockener Substanz darin betrug nur 1,33 Procent. An den nächstfolgenden Tagen, bis zum 11. März, lief bei einer Temperatur zwischen 0° und + 2° gar kein Saft, während vom 3. bis zum 4. März bei + 1° Temperatur das Bohrloch am unteren Theile des Stammes eines zweiten Baumes 140 Gramm Saft lieferte. Am 11. März bei + 5° stellte sich der Saft im ersten Baume wieder ein; die Ausbeute steigerte sich am 12. März bei + 6° und sonnigem Wetter auf 260 Gramm, verminderte sich aber am 13. bei + 8° und klarer Luft bis 230 Gramm, welche Quantität auch der folgende, gleichfalls sonnige Tag bei + 7° gab. Der Zuckergehalt dieses am 15. März aufgefangenen Saftes betrug 1,9 Procent. Es schien interessant, gleichzeitige Beobachtungen an der Wurzel desselben Baumes anzustellen. Aus dem Stumpfe eines abgeschnittenen Wurzelzweiges floß vom 4. bis zum 11. März gar kein Saft, vom 11. März Abends 6 Uhr bis zum 12. März Mittags 11 Uhr hatten sich in der untergestellten Flasche 690 Gramm angesammelt. Es wurden darin 1,41 Procent trockene Substanz und 1,19 Procent Zucker gefunden. Dasselbe Wurzelende lieferte am 13. und 14. März je 520 Gramm Saft mit 1,35 Procent trockener Substanz und 0,0421 unorganischen Bestandtheilen, an den folgenden Tagen beträchtlich weniger und am 19. März hatte der Saftfluß in diesem Baume ganz aufgehört, während Bohrlöcher an anderen Bäumen in der Nachbarschaft noch reichlich flossen. Dem zweiten Baume, welcher vom 3. zum 4. März 140 Gramm Saft gegeben hatte, wurden von da ab bis zum 12. März aus dem unteren Bohrloche 1230 Gramm entnommen und darin gefunden 2,024 Procent trockene Substanz, 1,73 Zucker und 0,037 Salze. Vom 12. bis zum 14. März gab dasselbe Bohrloch 545 Gramm und vom 14. bis zum 16. März 276 Gramm Saft; der letztere enthielt nur 1,139 Procent trockene Substanz, 1,09 Zucker und 0,039 Salze. An einem fern von dem Experimentirorte stehenden Exemplare von Acer saccharinum wurden aus einem Bohrloche 5 Fuß über dem Boden 810 Gramm Saft entnommen; derselbe enthielt 2,84 Procent trockene Substanz, 2,51 Zucker und 0,0106 Salze. Leider unterblieben damals genaue vergleichende Ermittelungen über Menge und Zusammensetzung des Saftes bei einem und demselben Baume, je nach der Höhe der Bohrlöcher; die Beobachtungen wurden durch den Umstand, daß der Saftfluß aus den höheren Bohrlöchern zu schwach war oder immer alsbald wieder aufhörte, zu sehr gestört. Dagegen unternahm Schulze während desselben Frühjahrs einige Beobachtungen an Birken in der unmittelbaren Nachbarschaft der zu den Versuchen dienenden Ahornbäume. Da Mitte März aus dem

Stamm noch kein Saft zu gewinnen war, wurde ein starker Wurzelzweig blosgelegt und aus einem Bohrloche am 13. März 760 Gramm Saft angesammelt. In demselben konnte durch den Polarisationsapparat kein Zucker entdeckt werden, wohl aber zeigte die Kupferprobe die Gegenwart von Traubenzucker an, dessen quantitative Bestimmung unterblieb, da sie einer späteren besonderen Versuchsreihe vorbehalten wurde. Die Menge trockener Substanz in diesem Safte betrug 0,713 Procent, die Salze 0,035. An den nächstfolgenden Tagen bis zum 19. März lieferte dasselbe Wurzelende täglich zwischen 500 und 700 Gramm Saft. Am 16. März betrug die Menge trockener Substanz darin 0,851 Procent, Salze 0,045, am 18. März die trockene Substanz 1,063 Procent, Salze 0,0541. — Der Querschnitt einer Wurzelspitze derselben Birke lieferte vom 22. zum 23. März 40 Gramm Saft mit 0,381 Proc. trockener Substanz und 0,0831 Salzen. Der Gehalt des Saftes am 29. März aus demselben Querschnitte betrug an trockener Substanz nur 0,176 Procent, an Salzen 0,051; am 30. März war die trockene Substanz sogar auf 0,122 herabgesunken, während die Salzmenge nur auf 0,0611 Procent vermindert war. — Ein Bohrloch am Stamm desselben Baumes gab am 26. März 1315 Gramm Saft mit 1,006 Proc. trockener Substanz und 0,0753 Salzen; am 30. März war die Menge trockener Substanz aus demselben Bohrloche auf 0,737 Proc. gesunken, die Salze dagegen auf 0,089 vermehrt. Aus einem Bohrloche am Stamme 5 Fuß über dem Boden floß gleichzeitig Saft mit 0,973 Proc. trockener Substanz und 0,104 Salzen. — Am 3. April von Mittag $11\frac{1}{2}$ Uhr bis Nachmittag 5 Uhr lieferte ein Bohrloch 1 Fuß über dem Boden 795 Gramm Saft, hörte aber alsbald auf zu laufen. Der Saft enthielt 0,503 Proc. trockene Substanz und darin 0,1002 Salze. Aus einem gleichzeitig in einer Höhe von 13 Fuß angebohrten Loche flossen in $5\frac{1}{2}$ Stunden nur 22 Gramm Saft aus mit 0,5026 Proc. trockener Substanz und 0,218 Salzen. — Von der mit den Salzen des Ahornsaftes wie des Birkensaftes vorgenommenen Analyse ist als interessant anzuführen, daß die Asche des Birkensaftes reich an Manganoxyd war, während von demselben in der Asche des Ahornsaftes nur geringe Spuren aufgefunden werden konnten.

§. 167. **Zusammensetzung und Eigenschaften des Rohrzuckers.** Zu der in der Ueberschrift angegebenen elementaren Zusammensetzung des Rohrzuckers ist nur zu bemerken, daß sie sich auf den von allem mechanisch eingeschlossenen und hygroskopischen Wasser befreiten Zucker bezieht. Nach den bisherigen Untersuchungen enthält der Rohrzucker 8 Hydroxylatome, so daß seine Zusammensetzung sich durch die Formel $C_{12}\,H_{14}\,(OH)^8\,O_3$ ausdrücken läßt.

Ueber die Beimischungen fremder Substanzen bei den käuflichen Zuckersorten hat Mulder besondere Versuche angestellt, deren Resultate folgende sind:

100 Theile enthalten:

	reinen Zucker	Frucht-Zucker	Asche	Karamel
10 verschiedene Sorten Rohzucker von Java	98,6—83,1	5,5—0,3	1,9—0,2	3,5—0,5
4 verschiedene Sorten Rohzucker von Havanna	97,0—87,3	3,7—0,9	1,1—0	4,5—0,4
4 verschiedene Sorten Rohzucker von Surinam	92,3—85,4	4,4—1,6	1,4—0,8	2,1—1,1
reiner Melis	99,6	0,1	0,1	—
reiner Candis	99,7	0,2	0	—

Er nimmt nach seinen Beobachtungen im Allgemeinen an, daß der Gehalt an reinem Rohrzucker mit der helleren Farbe zu- und abnehme.

Physikalische Eigenschaften. Der Rohrzucker bildet farblose Krystalle, welche zum 2- und 1gliedrigen Systeme gehören; gewöhnlich bildet er symmetrische Säulen, die scharfen Seitenkanten gerade abgestumpft und auf dieselben schiefe Endflächen gerade aufgesetzt. Im Candiszucker erscheinen sie größer ausgebildet, während der Hutzucker ein dichtes Aggregat kleiner und darum einzeln nicht genau unterscheidbarer Krystalle ist. Der Rohrzucker hat große Neigung, sowohl aus der heiß gesättigten alkoholischen wie aus der concentrirten wässerigen Lösung zu krystallisiren, je mehr aber die wässerige Lösung von seinen unkrystallisirbaren Umwandlungsprodukten beigemischt enthält, um so mehr wird die Krystallisirbarkeit beeinträchtigt. Die Krystalle sind geruchlos, leicht pulverisirbar, entwickeln, wenn sie im Dunkeln zerschlagen oder gerieben werden, ein phosphorisches Leuchten; halten sich in trockener Luft unverändert, zeigen aber eine gewisse Neigung, in feuchter Luft zu zerfließen. Bei 160° schmilzt der Zucker ohne Wasser zu verlieren oder sich sonst zu zersetzen, büßt aber dabei seine Krystallinität ein und erstarrt beim Erkalten glasartig. In diesem amorphen (bonbonartigen) Zustande hat er einen weit niedrigeren Schmelzpunkt, nimmt aber zuweilen nach einiger Zeit die krystallinische Beschaffenheit wieder an; letzteres geschieht unter deutlicher Freiwerdung von Wärme ziemlich rasch, wenn er vor dem Erstarren in Fäden ausgezogen oder geknetet wird. Man hat den durch Schmelzen modificirten Rohrzucker um so mehr als eine besondere Zuckerart (amorpher Zucker, zerfließlicher Zucker) unterscheiden zu dürfen geglaubt, da er auch in seinem Verhalten zu Wasser und anderen Lösungsmitteln Abweichungen von dem gewöhnlichen Rohrzucker darbietet: er ist in jedem Verhältniß in Wasser löslich und scheidet sich aus der heißen gesättigten, sowohl wässerigen als alkoholischen Lösung nicht krystallinisch, sondern syrupartig aus. Seine Auflösung dreht nicht die Polarisationsebene. Der Geschmack ist bei gleicher Concentration der wässerigen Lösung eben so intensiv wie derjenige einer Lösung krystallinischen Rohrzuckers.

Am leichtesten erhält man ihn rein und farblos, wenn man Rohrzucker mit wenig Wasser anfeuchtet und das Gemisch in einem Paraffinbade rasch bis 160° erhitzt. Aus der Art seiner Entstehung läßt sich vermuthen, daß er auch beim gewöhnlichen Kochen einer Zuckerlösung, also bei der Fabrikation des Zuckers, sich bildet und zu den Gemengtheilen der Zuckermelasse gehört. — Der Rohrzucker ist in 1/3 seines Gewichtes kaltem Wasser, in jedem Verhältniß in heißem Wasser, löslich; die concentrirte wässerige Lösung ist syrupartig dickflüssig, diese Consistenz vermindert sich aber mit Erhöhung der Temperatur. Die Rohrzuckerlösung zeichnet sich durch einen reinen und nach Maßgabe ihrer Concentration intensiv süßen Geschmack aus. Vermöge der Leichtlöslichkeit tritt dieser süße Geschmack auch an dem festen Zucker so deutlich hervor. Von kochendem absolutem Alkohol braucht Rohrzucker 80 Gewichtstheile zu seiner Auflösung; beim Erkalten scheidet sich der aufgelöste Antheil fast vollständig wieder ab. Mit dem Wassergehalte des Weingeistes vermehrt sich sein Lösungsvermögen für Zucker, so daß 4 Theile Weingeist von 0,83 spec. Gewicht in der Wärme 1 Theil Zucker lösen. Durch Zusatz von Aether zu der weingeistigen Lösung kann man die Ausscheidung des Zuckers bewirken und hiervon zu quantitativer Bestimmung desselben in Pflanzensäften Gebrauch machen, indem man den Saft fast bis zur Trockne abdampft, Alkohol hinzufügt, das erwärmte Gemisch filtrirt und mit Aether versetzt.

Das specifische Gewicht des Rohrzuckers ist 1,5578. Die Abhängigkeit des specifischen Gewichtes einer wässerigen Zuckerlösung von dem Grade der Concentration ist aus nachstehender, von Brix mitgetheilter Tabelle ersichtlich, in welcher zugleich die Grade nach dem Beaumé'schen Aräometer angegeben sind:

Aräometergrade nach Beaumé bei 17,5°	Zuckergehalt nach Gewichtsproc. der Lösung	Specifisches Gewicht	Aräometergrade nach Beaumé bei 17,5°	Zuckergehalt nach Gewichtsproc. der Lösung	Specifisches Gewicht
1	1,80	1,0070	16	29,03	1,1250
2	3,59	1,0141	17	30,87	1,1339
3	5,39	1,0213	18	32,72	1,1429
4	7,19	1,0286	19	34,58	1,1520
5	9,00	1,0360	20	36,44	1,1613
6	10,80	1,0435	21	38,30	1,1707
7	12,61	1,0511	22	40,17	1,1803
8	14,42	1,0588	23	42,05	1,1901
9	16,23	1,0667	24	43,94	1,2000
10	18,05	1,0746	25	45,83	1,2101
11	19,87	1,0827	26	47,73	1,2203
12	21,69	1,0909	27	49,63	1,2308
13	23,52	1,0992	28	51,55	1,2414
14	25,35	1,1077	29	53,47	1,2522
15	27,19	1,1163	30	55,47	1,2632

Aräometergrade nach Beaumé bei 17,5°	Zuckergehalt nach Gewichtsproc. der Lösung	Specifisches Gewicht	Aräometergrade nach Beaumé bei 17,5°	Zuckergehalt nach Gewichtsproc. der Lösung	Specifisches Gewicht
31	57,34	1,2743	39	73,23	1,3714
32	59,29	1,2857	40	75,27	1,3846
33	61,25	1,2973	41	77,32	1,3981
34	63,22	1,3091	42	79,39	1,4118
35	65,20	1,3211	43	81,47	1,4267
36	67,19	1,3333	44	83,56	1,4400
37	69,19	1,3458	45	85,68	1,4545
38	71,20	1,3585			

Wird in Wasser gelöster Rohrzucker in Traubenzucker (Fruchtzucker) umgewandelt, z. B. durch zugesetzte Hefe, welche diese Einwirkung ausübt, bevor sie die Gährung veranlaßt, so findet eine deutliche Erhöhung des specifischen Gewichtes (welche, sobald die Gährung eintritt, wieder verschwindet) statt. Diese interessante Erscheinung ist von Graham, Hofmann und Redwood zugleich mit der anderen Thatsache beobachtet worden, daß die Umwandlung des Dextrins in Traubenzucker, sowie des Zuckers in Karamel eine Verminderung des specifischen Gewichtes der betreffenden Lösungen bewirkt, und dies noch mehr geschieht durch eine eigenthümliche Substanz (Gährungsextractivstoff), welche sich stets bei der alkoholischen Gährung neben Kohlensäure und Alkohol bildet. Diese Verhältnisse ergeben sich noch genauer aus folgender Zusammenstellung der specifischen Gewichte der Lösungen dieser Stoffe bei gleichem Procentgehalte:

Procentgehalt der Lösung	Specifische Gewichte der Lösungen von				
	Rohrzucker	Traubenzucker	Dextrin	Karamel	Gährungsextractivstoff
2,5	1,0101	1,0104	1,0097	1,0087	1,0089
5,0	1,0202	1,0208	1,0193	1,0173	1,0178
7,5	1,0302	1,0313	1,0288	1,0262	1,0265
10,0	1,0406	1,0424	1,0383	1,0349	1,0355
12,5	1,0510	1,0535	1,0479	1,0438	1,0447
15,0	1,0618	1,0649	1,0573	1,0528	1,0539
17,5	1,0729	1,0760	1,0669	1,0623	1,0630
20,0	1,0838	1,0878	1,0776	1,0718	1,0727
22,5	1,0925	1,0994	1,0836	1,0813	1,0823
25,0	1,1067	1,1114	1,0958	1,0910	—

Ueber den Zusammenhang des Siedepunktes mit der Concentration von Zuckerlösungen liegen keine ganz genauen Ermittelungen vor. Was die höheren Concentrationsgrade betrifft, so siedet eine Zuckerlösung, welche

85 Procent Zucker enthält, bei 109°,
87 „ „ „ „ 111°,
90 „ „ „ „ 116°,
92 „ „ „ „ 121°,
95 „ „ „ „ 127°,
96,5 „ „ „ „ 132,5°.

Von dem Verhalten des Rohrzuckers in physikalischer Beziehung bietet die Art und Weise, wie seine wässerige Lösung die Polarisationsebene ablenkt, ein um so größeres Interesse dar, als sich hierauf, wie bereits beim Rübenzucker erwähnt worden ist, ein ausgezeichnetes Mittel gründet, den Gehalt zuckerhaltiger Säfte an Rohrzucker rasch und genau zu ermitteln und ebenso die Veränderungen zu verfolgen, welche mit dem Zucker z. B. beim Kochen seiner Lösung, vor sich gehen. Auf eine Beschreibung der verschiedenen Polarisationsapparate oder Saccharimeter (letzteren Namen führen die eigens zum Zwecke der Zuckerbestimmung construirten Polarisationsapparate) kann hier nicht näher eingegangen werden und muß auf die betreffenden technischen Werke verwiesen werden.

§. 168. Chemisches Verhalten des Rohrzuckers. Was zunächst die Einwirkung höherer Temperaturgrade betrifft, so ist bereits erwähnt, daß der Zucker bei 160° schmilzt, ohne eine tiefer eingreifende Veränderung zu erfahren. Auf 170° längere Zeit erhitzt, spaltet er sich in Traubenzucker und Levulosan ($C_6 H_{10} O_5$). Stärker erhitzt, färbt er sich allmälig unter Wasserverlust erst gelb, dann braun, bis er bei 190° bis 220° in Karamel übergeht. Obschon hierbei keine Gase entweichen, so entwickelt sich doch ein auch beim Erhitzen anderer Zuckerarten und der Weinsteinsäure hervortretender charakteristischer Geruch, welchen man als Karamelgeruch bezeichnet, und aus dessen Auftreten bei der Erhitzung eines zu untersuchenden Gemisches man auf das Vorhandensein von einem der genannten Stoffe schließt. Der Karamel erscheint als glänzende schwarzbraune Masse; beigemengter noch unzersetzter Zucker und eine bitter schmeckende Substanz lassen sich durch Alkohol entfernen. In Wasser ist er vollkommen löslich. Die Auflösung ist geschmacklos, sepiabraun gefärbt und dient deshalb zur Bräunlichgelbfärbung von Weinen, Liqueuren, Fleischbrühe und Confituren; mit ammoniakalischer Lösung von essigsaurem Blei, desgleichen mit Barytwasser giebt sie braune unlösliche Niederschläge. — Wird der Rohrzucker der trockenen Destillation unterworfen, so destillirt bei 250° unter starkem Aufblähen, welches von dem Entweichen des Wasserdampfes aus dem dickflüssigen geschmolzenen Karamel herrührt, schwach saures Wasser mit etwas Furfurol über, ohne daß bei dieser Temperatur ein permanentes Gas entweicht. Der Rückstand besteht dann größtentheils aus unverändertem Karamel, der als ein Gemisch von Karamelan, Karamelin und Karamelen anzusehen ist. Bei noch höherer Temperatur zersetzen sich auch diese Körper, und zwar in Furfurol, Essigsäure, Aldehyd, Aceton rc., bis endlich immer kohlenstoffreichere gasförmige Körper entstehen: Kohlensäure, Kohlenoxyd und Sumpfgas. — Unter den zuerst entstehenden Produkten der trockenen Destillation des Zuckers ist noch das von v. Reichenbach entdeckte

Assamar, eine bittere Substanz, welche sich beim Rösten verschiedener organischer Körper bildet. Aus dem wässerigen Destillationsprodukte des Zuckers erhält man dasselbe, wenn man die mit kohlensaurem Calcium neutralisirte wässerige Flüssigkeit mit Aether schüttelt, aus der gelbbraunen Aetherlösung den Aether abdestillirt, den zurückbleibenden Syrup in wenig Wasser löst, von der ungelöst bleibenden weichen gelbbraunen Substanz abfiltrirt, das gelbe wässerige Filtrat unter der Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure verdampft. Es bleibt das Assamar als gelbrother dickflüssiger durchsichtiger Syrup, der in der Wärme etwas dünnflüssiger wird, über 120° sich zersetzt, braungelb wird und sich dann nicht mehr vollständig in Wasser löst. Das Assamar soll die Zusammensetzung $C_{20} H_{22} O_{11}$ haben, sich beim Rösten der verschiedenartigsten organischen Substanzen bilden und den gerösteten Speisen den eigenthümlichen Geschmack und Geruch verleihen.

Die chemische Einwirkung des Wassers auf Rohrzucker ist theils derjenigen ähnlich, nur bedeutend schwächer und verlangsamter, welche verdünnte Säuren hervorbringen, theils erinnert sie, namentlich bei fortgesetztem Kochen der Zuckerlösung, an die Einwirkung höherer Temperaturgrade. Daß der Zucker schon bei gewöhnlicher Temperatur und unter Einwirkung des Lichtes durch Wasser umgewandelt werde, scheint nur bei Zutritt der Luft geschehen zu können. In höherer Temperatur dagegen, besonders wenn eine Zuckerlösung längere Zeit in zugeschmolzenen Röhren auf 130—135° erhitzt wird, geht diese Umwandlung (Inversion) des Zuckers vollständig vor sich. Schon längst bekannt ist die starke Einwirkung, welche Wasser bei der Temperatur der Siedehitze auf Zucker ausübt. Es scheint sich zuerst dabei Invertzucker (ein Gemisch von Traubenzucker und Fruchtzucker) zu bilden, ehe die weitere Umwandlung in braun gefärbte Verbindungen (Karamel ꝛc.) und zuletzt humusartige Produkte vor sich geht.

Die Wirkung der Säuren auf Rohrzucker gehört unter die Kategorie der Contactwirkungen und ist am nächsten der chemischen Action verwandt, welche die Säuren auf Stärke ausüben. Der elementaren Zusammensetzung nach unterscheiden sich die zuerst gebildeten Produkte, Fruchtzucker und Traubenzucker, von dem Rohrzucker durch ein Plus von $^1/_2$ Molekül Wasser, es kann also von einer Affinitätswirkung der betreffenden Säuren zum Wasser keine Rede sein, selbst wenn dieselben in concentrirterer Form angewandt werden. Der Rohrzucker ist gegen Säuren so empfindlich, daß er selbst von den schwächsten organischen Säuren und bei großer Verdünnung derselben afficirt wird. Da der Magensaft stets freie Säure enthält, so ist zu erwarten, — und es wird dies auch durch die deshalb besonders angestellten Versuche bestätigt, — daß er als Bestandtheil der Nahrungsmittel in den Magen gebracht, jene Umwandlung erleidet, ehe er in die Blutcirculation übergeht, während er in das Blut injicirt, zum Theil unverändert durch den Harn wieder abgeschieden wird. Wird eine Rohrzuckerlösung, welche 42° nach rechts ablenkt, mit etwas Essigsäure versetzt und dann auf 50° erwärmt, so zeigt sich alsbald ein kleinerer Drehungswinkel; wird sie bis zum Kochen

erhitzt, so ist die Ablenkung 6—8° links. Nimmt man statt Essigsäure ein wenig Schwefelsäure, so bedarf es nur einer Erwärmung auf 25°, um alsbald eine bis 13° verminderte Ablenkung zu beobachten; Steigerung der Temperatur beschleunigt die Einwirkung so, daß ein einmaliges Aufkochen des Gemisches genügt, um den Rohrzucker vollständig in Invertzucker umzuwandeln, wie man sich leicht durch den Polarisationsapparat überzeugen kann. Der Schwefelsäure ähnlich wirkt Salzsäure und unter den organischen Säuren kommen an Energie diejenigen den starken Mineralsäuren am nächsten, welche sich durch die größte Affinität zu Basen auszeichnen, z. B. Oxalsäure, Weinsteinsäure, Citronensäure. Es ist daher leicht begreiflich, daß in einem zum Behufe der Geleebereitung mit Zucker versetzten sauren Fruchtsafte der Rohrzucker während des Kochens in Invertzucker verwandelt wird, von welchem der Traubenzucker aus dergleichen Gelees während ihrer Aufbewahrung nicht selten herauskrystallisirt und daß nach Maßgabe der geringeren Süßigkeit des Frucht- und Traubenzuckers der süße Geschmack des gekochten Saftes dem Aufwande an Zucker nicht entspricht. Wenn durch fortgesetztes Kochen einer reinen oder noch mehr einer mit einer starken Mineralsäure versetzten Zuckerlösung zuletzt humusartige Zersetzungsprodukte entstehen, so ist hierin nicht eine Eigenthümlichkeit des Rohrzuckers zu erkennen, vielmehr ein charakteristisches Verhalten derjenigen Verbindungen, in welche er sich vorher verwandelt, also des Trauben- und Fruchtzuckers. — Concentrirte Schwefelsäure bräunt in der Kälte den Rohrzucker, ohne daß sich, wie es beim Erwärmen des Gemisches geschieht, schweflige Säure entwickelt. Verdünnt man darauf das Gemisch mit Wasser und neutralisirt die Flüssigkeit mit kohlensaurem Calcium, so findet sich in der von dem entstandenen Gypse abfiltrirten Flüssigkeit das Calciumsalz der Zuckerschwefelsäure ($C_{24} H_{40} O_{20} SO_3$), einer mit Zucker gepaarten Säure, welche aus ihren Salzen abgeschieden, selbst in verdünnter wässeriger Lösung sich zersetzt in Traubenzucker und freie Schwefelsäure. — Den Säuren ähnlich verhalten sich die Lösungen mancher Haloïdsalze gegen Rohrzucker und zwar nicht nur solche, welche, wie Chlorzink, zu den gegen organische Stoffe stark katalytisch wirkenden Substanzen gehören, sondern auch andere. Durch die Chlorverbindungen der Erdmetalle wird Rohrzucker, mit denselben bei Gegenwart einer Spur Wasser in verschlossenen Gefäßen auf 100° erhitzt, innerhalb weniger Stunden zu Krümelzucker. Mit Chlorcalcium geht diese Einwirkung rasch vor sich. Chlorkalium und Chlornatrium wirken nicht rascher wie reines Wasser, beim Salmiak dagegen ist die Wirkung beschleunigt und bis zur Bräunung des Zuckers gesteigert.

Starke Salpetersäure zeigt zum Rohrzucker ein ähnliches Verhalten wie zur Stärke, verwandelt ihn nämlich, wenn er gelinde damit erwärmt wird, in Zuckersäure, Weinsäure und Traubensäure, bei stärkerem Erhitzen in Oxalsäure und Kohlensäure. Concentrirte Salpetersäure mit Schwefelsäure gemischt erzeugt aus Rohrzucker Nitrorohrzucker, $C_{12} H_{18} (NO_2)_4 O_{11}$, eine zähe, in kaltem Wasser unlösliche, durch Stoß explodirende Masse. — Aehnlich der Salpetersäure wirken auch andere oxydirende Substanzen:

Schwefelsäure mit Braunstein, übermangansaures Kalium, Bleisuperoxyd 2c. geben Ameisensäure, Kohlensäure 2c. Wird Sauerstoffgas über ein auf 140—150° erwärmtes inniges Gemisch von Rohrzucker und Platinmohr geleitet, so verbrennt der Zucker langsam unter Bildung von Kohlensäure und Wasser; bei 250° geht die Verbrennung vollständig vor sich. — Chlor wirkt langsam auf Rohrzucker ein und giebt damit Gluconsäure.

Verhalten des Zuckers zu Basen. Unter den Zuckerarten zeichnet sich der Rohrzucker in seinem Verhalten zu Basen einmal dadurch aus, daß er sich am meisten geneigt zeigt, Verbindungen mit denselben einzugehen, und dann besonders durch den Widerstand, welchen er den zersetzenden Einwirkungen der Alkalien und anderer starken Basen entgegenstellt. Die Verbindungen des Zuckers mit Basen heißen Saccharate. Mehrere derselben lassen sich durch unmittelbares Zusammenbringen von Zucker mit der betreffenden Basis durch Vermittelung von Wasser oder Weingeist darstellen. Zuckerkali erhält man, indem man Rohrzucker in heißem Weingeist löst, zu der erkalteten Auflösung eine weingeistige Kalilösung hinzufügt, so lange noch ein Niederschlag entsteht, denselben mit heißem Weingeist auswäscht, und bei Abschluß der Luft über Schwefelsäure trocknet. Es ist weiß, zerreiblich, unkrystallinisch, wird an der Luft feucht, schmeckt nicht süß, sondern stark alkalisch und reagirt auch so. In Wasser ist es leicht löslich, desgleichen in weingeistiger Zuckerlösung, in absolutem Alkohol fast unlöslich. Bei 100° schmilzt es zu einer zähen Masse; bei 110° fängt es an sich zu zersetzen, indem es sich dunkel färbt. Löst man es in schwachem Weingeist auf, und übersättigt die Auflösung mit Kohlensäure, so schlägt sich saures kohlensaures Kalium nieder, und in der Flüssigkeit findet sich der Rohrzucker wieder. — Zuckernatron wird ebenso dargestellt und hat ähnliche Eigenschaften wie Zuckerkali. — Zuckerammoniak. Ammoniakgas wird von pulverisirtem Rohrzucker reichlich absorbirt, indem derselbe sich zu einer weißen knetbaren Masse zusammenzieht. An der Luft dunstet die Substanz das Ammoniak wieder ab, indem unveränderter Zucker zurückbleibt. — Zuckerkalk. Eine Zuckerlösung löst um so mehr Aetzkalk auf, je concentrirter sie ist. Wird Zuckerlösung mit Kalkhydrat gesättigt, filtrirt und das Filtrat unter Abschluß von Kohlensäure verdunstet, so erhält man eine weiße amorphe Masse von der Zusammensetzung $2(C_{12}H_{22}O_{11})3CaO$. Setzt man zu der Lösung dieser Verbindung noch ein Molekül Zucker, oder löst man gleiche Moleküle Zucker und gelöschten Kalk in Wasser und fällt mit Alkohol, so entsteht sogenannter einbasischer Zuckerkalk, $C_{12}H_{20}CaO_{11} + 2H_2O$. Erhitzt man die Auflösung dieser Verbindung zum Sieden, so bildet sich ein Niederschlag, welcher, nachdem er heiß abfiltrirt und mit heißem Wasser abgewaschen ist, die Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11} . 3CaO$ hat und dreibasischer Zuckerkalk genannt wird, während sich in der Lösung Zucker findet. Diese letztere Verbindung braucht zu ihrer Auflösung 100 Theile kaltes und mehr als 200 Theile kochendes Wasser. Die Auflösung des Zuckerkalkes schmeckt stark bitter alkalisch und reagirt alkalisch. Sie löst be-

merkenswerthe Mengen von kohlensaurem Calcium, desgleichen von frisch gefälltem phosphorsaurem Calcium auf, ein Verhalten, welches sie mit vielen organischen Stoffen theilt, namentlich auch mit einer reinen Zuckerlösung, und, was in agronomischer Beziehung sehr wichtig ist, mit den löslichen organischen (humusartigen) Substanzen des Bodens. Kohlensäuregas zersetzt den Zuckerkalk, es schlägt sich kohlensaures Calcium nieder, und in der Auflösung erscheint der Zucker wieder in unveränderter Form. — Zuckerbaryt. Wird eine concentrirte wässerige Lösung von Barythydrat mit einer Zuckerlösung bis zum Sieden erhitzt, so scheiden sich nach dem Erkalten kleine perlglänzende körnige oder blätterige Krystalle ab, welche zusammengesetzt sind nach der Formel $C_{12} H_{22} O_{11} . Ba O$. Die Verbindung ist in kaltem Wasser schwer löslich, in kochendem Wasser, desgleichen in Weingeist unlöslich, in einer wässerigen Zuckerlösung aber auflöslich; die Auflösung reagirt und schmeckt alkalisch. Die Unlöslichkeit des Zuckerbaryts in kochendem Wasser und seine Zersetzbarkeit durch Kohlensäure empfehlen den Baryt als Mittel, Zucker aus dessen Lösungen abzuscheiden und von begleitenden Stoffen zu trennen. — Zucker-Bleioxyd. Fügt man zu einer Auflösung von Zuckerkali oder Zuckerkalk Bleizuckerlösung, so schlägt sich in voluminösen Flocken eine Verbindung nieder, $C_{12} H_{20} Pb O_{11}$, welche in kaltem und kochendem Wasser unlöslich ist, und aus welcher Säuren unveränderten Zucker wieder abscheiden. — Zucker-Kupferoxyd. Eine wässerige Lösung von Zuckerkali giebt in eine Auflösung von schwefelsaurem Kupfer getröpfelt einen hellblauen Niederschlag, der sich in überschüssigem Zuckerkali zu einer himmelblauen Flüssigkeit auflöst. Bei längerem Erhitzen erleidet die Auflösung Veränderungen, von welchen gleich nachher noch weiter die Rede sein wird. Eine wässerige Lösung von Zuckerkali löst Kupferoxyd mit blauer Farbe auf. Dieselbe Auflösung erhält man auch, wenn man eine Zuckerlösung mit Kali oder Natron vermischt, und ein aufgelöstes Kupfersalz hinzufügt. Zucker verhindert also ähnlich wie Ammoniak die Fällung von Kupferoxyd durch Alkalien. Aehnlich verhält sich der Zucker auch gegen die Lösungen anderer Metallsalze, und theilt diese Eigenschaft mit vielen anderen organischen Stoffen.

Auch mit Salzen kann sich der Rohrzucker verbinden; so z. B. krystallisirt aus einer Lösung, die ein oder zwei Moleküle Kochsalz auf zwei Moleküle Rohrzucker enthält, eine Verbindung von der Formel $C_{12} H_{22} O_{11} . NaCl . 2 H_2 O$, Zucker-Chlornatrium, welches beim Trocknen bei 60—70° sein Krystallwasser abgiebt und aus einer Lösung in 85procentigem Weingeist wasserfrei krystallisirt.

Es ist hier noch das Verhalten von Zucker gegen einige Metalle zu erwähnen. Aus der Thatsache, daß eiserne Schiffe mit Zucker befrachtet stark angegriffen werden, nahm Gladstone Veranlassung, diese Wirkung weiter zu prüfen. Er fand, daß sich eine Verbindung mit Eisenoxydul bildet, wenn Zuckerlösung mit metallischem Eisen bei Luftzutritt in Berührung kommt. Die rothbraune Auflösung wird nicht durch ätzende oder kohlensaure Alkalien, wohl aber durch Schwefelammonium gefällt. Eine 18 Monate lang mit Eisen in Berührung gewesene Zucker-

lösung hinterließ im Wasserbade abgedampft einen Rückstand von der Zusammensetzung $C_{12}\ H_{22}\ O_{11}\ Fe\ O$. Frischgefälltes Eisenoxydul oder Eisenhydroxyd wird von Zuckerlösung nicht aufgelöst. Die Auflösung des Eisens in Zuckerlösung erfolgt rascher, wenn Kochsalz, salpetersaures Kalium oder andere Alkalisalze gegenwärtig sind. Wirkt Zuckerlösung auf Zink, welches mit metallischem Eisen in Berührung ist, so werden beide Metalle angegriffen. Kupfer löste sich bei heißem Wetter in einigen Wochen merklich, Blei unter denselben Umständen im Verlauf einiger Tage, beim Kochen in wenigen Stunden, Quecksilber und Silber gar nicht, Zink und Zinn nur unbedeutend.

Die zersetzende Einwirkung alkalischer Lösungen auf Rohrzucker ist nur unbedeutend. Es bedarf dazu, selbst bei Gegenwart reducirbarer Oxyde, welche an den Zucker Sauerstoff abzugeben geneigt sind, erhöhter Temperatur und einige Zeit fortgesetzten Erhitzens, um dieselbe Wirkung hervorzubringen, welche bei Dextrin, Fruchtzucker, Traubenzucker und Milchzucker unter denselben Umständen sehr rasch erfolgt. Diese Widerstandsfähigkeit des Rohrzuckers gegen Alkalien ist für die Zuckerfabrikation von großer Wichtigkeit, und gewährt ein ganz ausgezeichnetes Hülfsmittel, den Rohrzucker von den genannten anderen Kohlehydraten zu unterscheiden. Durch die Beobachtungen Trommer's ist namentlich das Verhalten einer mit Aetzkali oder Aetznatron versetzten Lösung der zu prüfenden Flüssigkeit gegen Kupfersalze zu einem unentbehrlichen analytischen Hülfsmittel für die Untersuchung derartiger Stoffe geworden. Das Nähere über diesen wichtigen Gegenstand wird beim Traubenzucker erörtert werden.

Wird Zucker mit einem großen Ueberschusse von Aetzkalk der trockenen Destillation unterworfen, so zerfällt er in Kohlensäure, Aceton und Metaceton. Letzteres bildet eine farblose, angenehm riechende, bei 84° siedende Flüssigkeit, die auf Wasser schwimmt, und mit einem Oxydationsgemische, aus chromsaurem Kalium und Schwefelsäure bestehend, Kohlensäure, Essigsäure und Propionsäure liefert. — Wird Zucker mit überschüssigem Kalihydrat vorsichtig geschmolzen, so entweicht Wasserstoffgas, während kohlensaures, oxalsaures, ameisensaures, essigsaures und propionsaures Kalium gebildet wird.

§. 169. Der alkoholischen Gährung ist der Rohrzucker nur in sofern fähig, als er sich zuvor in Invertzucker umwandelt, was aber schon unter dem Einflusse der seiner Auflösung beigemischten Hefe geschieht, und noch mehr durch Gegenwart unorganischer oder organischer Säuren befördert wird. Zu den in diesem Sinne wirkenden Säuren gehört u. a. auch Milchsäure, und da diese sich in zuckerhaltigen Pflanzensäften leicht bildet, so ist es im Allgemeinen nicht schwer, Rohrzuckerlösungen in Gährung zu versetzen. Zu den eine rasche Umsetzung des Rohrzuckers in Fruchtzucker bewirkenden organischen Stoffen gehört auch die Diastase; daher wird die Gährung des Rübensyrups durch Zusatz von Malz unterstützt. Hat die Gährung begonnen, so scheint der Rohrzucker anderweitiger Hülfe als diejenige, welche in den der Gährung zu Grunde liegenden Bedingungen gegebeni st, entbehren zu können.

Da man häufig an zuckerhaltigen Pflanzensäften, namentlich Rübensaft, eine eigenthümliche Art von Gährung, wobei sich ein schleimiger Stoff bildet, wahrgenommen hat, so soll von dieser schleimigen Gährung hier mit wenig Worten die Rede sein. Wir wissen nur so viel davon, daß dieselbe ohne anderweitige äußere Bedingungen von selbst eintritt, wenn die genannten Säfte bei einer Temperatur von 25 bis 30° sich selbst überlassen bleiben. Wahrscheinlich ist, daß sie von stickstoffhaltigen Stoffen, welche durch Berührung mit der Luft eine Veränderung erlitten, ausgehend auf den Zucker übertragen wird, und daß das Typische des Vorganges, nämlich die Entstehung eines schleimigen Stoffes, sich mit anderen Umsetzungen, namentlich Milchsäurebildung, auch wohl alkoholischer Gährung, combinirt. Unter den gasförmigen Produkten, welche sich bilden, ist Kohlensäure und Wasserstoffgas enthalten. Der schleimige Stoff stimmt in seiner Zusammensetzung allerdings mit dem arabischen Gummi überein, es wäre aber sehr gewagt, ihn damit für identisch zu halten; eben so wenig ist es gerechtfertigt, ihn als eine celluloseartige Verbindung zu bezeichnen. Neben ihm hat man in der gegohrenen Flüssigkeit noch Mannit und Milchsäure, zuweilen auch Bernsteinsäure gefunden.

Die Anwendung des Rohrzuckers ist allgemein bekannt. Obschon kein ursprünglicher Bestandtheil unserer gewöhnlichen Nahrungsmittel, und für die Ernährung des Organismus völlig entbehrlich, hat sein Verbrauch als Ergänzungsmaterial für unsere Nahrung eine Verbreitung gefunden, welche immer allgemeiner wird, und welche ihn zu einem der alltäglichen Bedürfnisse stempelt, während er sich uns zuerst als bloßer Luxusgegenstand aufgedrängt hat. Es ist wohl keinem Zweifel unterworfen, daß er zur Verdaulichkeit vieler Speisen wesentlich beiträgt, und die nachtheilige Wirkung mancher Bestandtheile der Nahrung auf den Organismus mildert oder aufhebt. In welchem Grade und Umfange aber dies von ihm gerühmt werden kann, und ob er in jenen Beziehungen durch den Traubenzucker (der in den süßen Früchten als säureeinhüllender Stoff geschätzt werden muß) zu ersetzen sei, ist schwerer zu ermessen.

Die antiseptischen Wirkungen des Zuckers sind vielleicht richtiger von der physikalischen Beschaffenheit, in welche er die von ihm eingehüllten thierischen oder pflanzlichen Substanzen versetzt und welche den Bedingungen der Selbstentmischung widersprechen, als von einer derselben entgegentretenden chemischen Action herzuleiten. Die Sache selbst ist längst bekannt, und wird nur von Zeit zu Zeit als etwas Neues aufgetischt. Löst man in irgend einer thierischen Flüssigkeit (Milch, Blut ꝛc.) oder in einem Pflanzensafte so viel Zucker auf, daß das Gemisch Syrupsconsistenz bekommt, so ist dadurch der Gährung und Fäulniß wenigstens für lange Zeit vorgebeugt. Selbst Fleisch läßt sich auf diese Weise conserviren; es muß nur in schmale Streifen geschnitten und der Zucker so dick dazwischen gestreut sein, daß er mittelst des aus dem Fleische exosmotisch heraustretenden Saftes zu einem Syrup von dicker Consistenz zerfließt. Die Hülfe, welche der Zucker beim Einmachen von Früchten

und Fruchtsäften gewährt, ist unter denselben Gesichtspunkt zu bringen, und er würde gewiß für diesen Zweck weit bessere Dienste leisten, wenn er dabei Rohrzucker bliebe.

Traubenzucker und Fruchtzucker, $C_6 H_{12} O_6$.

§. 170. Die gemeinschaftliche Art des Vorkommens und der Bildung rechtfertigt es, diese beiden Zuckerarten, für die man auch die Namen Kreidezucker, Stärkezucker, Honigzucker, Glukose hat, zusammen zu besprechen. Ihrem optischen Verhalten nach werden sie durch die Namen Dextrose für Traubenzucker und Levulose für Fruchtzucker unterschieden. — Die weiße körnige oder mehlige Substanz auf Rosinen, getrockneten Pflaumen, Feigen, desgleichen der krümliche Theil des Honigs ist eine besondere Zuckerart und identisch mit derjenigen, welche durch Einwirkung von Säuren auf Stärke (Dextrin), Rohrzucker, Milchzucker, Inulin, Gummi, Cellulose entsteht. Auch aus den sogenannten Glukosiden, Amygdalin, Salicin, Phloridzin, Populin, den Gerbsäuren läßt sich Traubenzucker abscheiden. — Das Vorkommen des Traubenzuckers und des Fruchtzuckers in den Pflanzen ist nicht nur auf die ihre reichliche Gegenwart durch den Geschmack verrathenden süßen Früchte (die verschiedensten Beerenfrüchte, Obst rc.) beschränkt, sie dürfen vielmehr in allen Zellsäften erwartet werden, welche die Produkte des durch Diastase aufgelösten Amylums oder der diesem in physiologischer Beziehung gleichwerthigen Stoffe enthalten. Genaueres ist aber hierüber nicht ermittelt, und noch weniger läßt sich etwas Klares und Bestimmtes über ihre Beziehungen zur Stoffmetamorphose, überhaupt zu den vitalen Vorgängen im Organismus, aussagen. Es sind immer vorzugsweise saure Zellsäfte, in denen sie in größerer Menge vorkommen; welche Beziehung sie aber zu der sie begleitenden organischen Säure haben, und ob sie beim Reifen der Früchte eine andere als nur passive Rolle übernehmen, darüber können wir keine befriedigende Auskunft geben. Bekannt ist es, wie sehr der Zuckergehalt einer und derselben Frucht nach dem Grade der Reife und nach den klimatischen Bedingungen, unter welchen sie reift, verschieden ist. Der in dem Safte der Früchte vorkommende Zucker ist stets ein Gemisch von Dextrose und Levulose, und zwar nach gleichen Molekülen; es ist also Invertzucker, d. h. dasselbe Gemisch beider Zuckerarten, welches man durch Behandlung von Rohrzucker mit verdünnten Säuren erhält. Läßt man nämlich bei erhöhter Temperatur Säuren auf eine Rohrzuckerlösung einwirken, und untersucht man das Polarisationsverhalten der Lösung, so findet man, daß bei fortgesetzter Einwirkung der Säure die ursprüngliche Ablenkung der Polarisationsebene nach rechts immer mehr abnimmt, und zuletzt in eine Ablenkung nach links übergeht. Der Unterschied zwischen Dextrose und Levulose ist nur in ihrem physikalischen Verhalten zu finden; während die Dextrose die Polarisationsebene nach rechts dreht, wirkt die Levulose linksdrehend. Bemerkenswerth ist, daß bei der Einwirkung von Säuren oder Diastase auf Stärke sich keine Levulose,

sondern nur Dextrose neben Dextrin bildet. Es ist also wahrscheinlich, daß in der lebenden Pflanze der Invertzucker aus vorher gebildetem Traubenzucker entsteht. Bleibt eine concentrirte Lösung von Invertzucker sich selbst überlassen, so scheiden sich nach und nach aus der syrupdicken Flüssigkeit krümliche Krystallmassen ab, deren wässerige Lösung nach rechts polarisirt, während der nicht erstarrte Theil des Gemisches das Verhalten des Fruchtzuckers (Levulose) zeigt. Gerade so wie eine künstlich aus Rohrzucker bereitete Invertzuckerlösung verhalten sich auch Fruchtsäfte. — Im flüssigen Theil des **Honigs** ist Levulose enthalten, während der krümliche Theil aus Krystallen von Dextrose besteht. Außerdem enthält aber der Honig noch eine andere unkrystallisirbare Zuckerart, welche doppelt so stark wie der Fruchtzucker nach links ablenkt. Die krankhaften Ausschwitzungen mancher Blätter, besonders der Lindenblätter, bestehen nach **Boussingault** aus Rohrzucker, Invertzucker und Dextrin.

Ueber den Gehalt der süßen Fruchtsäfte an Zucker sind viele vergleichende Ermittelungen angestellt, von denen nachfolgende von **Fresenius** ein um so größeres Interesse darbieten, als sie sich zugleich auch auf die übrigen Bestandtheile der verschiedenen saftigen Früchte ausdehnen: die Analysen beziehen sich auf Beerenfrüchte und Obst aus dem Jahre 1854 und zu Wiesbaden gereift.

I. Beerenfrüchte.

100 Gewichtstheile enthalten:

	Stachelbeeren			Johannisbeeren		Wald-Erdbeeren	Wald-Himbeeren	Wald-Bronbeeren	Trauben, weiße Oestreicher
	große rothe	kleine rothe	gelbe mittelgroße	rothe	weiße				
Frucht- u. Traubenzucker . . .	8,063	6,030	6,383	4,78	6,61	3,247	3,597	4,444	13,780
Freie Säure, als Aepfels. berechnet	1,385	1,573	1,078	2,31	2,26	1,650	1,980	1,188	1,020
Eiweißartige Bestandtheile . .	0,441	0,445	0,578	0,45	0,77	0,619	0,546	0,510	0,832
Lösl. Pektinsubst., Gummi, Farbstoff &c. . . .	0,969	0,513	2,112	0,28	0,18	0,145	1,107	1,440	0,498
Aschenbestandtheile	0,317	0,452	0,200	0,54	0,54	0,737	0,270	0,414	0,360
Sa. d. lösl. Subst.	11,148	8,953	10,351	8,36	10,36	6,398	7,500	8,000	16,490
Kerne	2,481	} 2,442	3,380	4,45	} 4,94	6,032	8,460	5,210	2,592
Schalen u. Cellul.	0,512		0,442	0,66					
Pektose	0,294	0,515	0,308	0,69	0,53	0,299	0,180	0,387	0,941
Aschenbestandth.*)	0,146	0,069	0,100	0,11	0,12	0,315	0,134	0,074	0,117
Sa. d. unlösl. S.	3,287	2,957	4,130	5,80	5,47	6,331	8,640	5,594	3,533
Wasser	85,565	88,090	86,519	85,84	84,17	87,271	83,860	86,406	79,977
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

*) Diese Aschenbestandtheil-Procente dürfen, als im Gewichte der Kerne, Schalen &c. schon mit inbegriffen, nicht mit addirt werden.

II. Steinobst.

100 Gewichtstheile enthalten:

	Kirschen, süße hellrothe Glaskirschen	Mirabelle, gelbe gewöhnliche	Reineclaude, gelbgrüne	Pflaume, schwarzblaue	Aprikose, schöne große	Pfirsiche, große holländische
Frucht- und Traubenzucker	13,110	3,584	2,960	1,996	1,140	1,580
Freie Säure, als Aepfelsäure berechnet	0,351	0,582	0,960	1,270	0,898	0,612
Eiweißartige Substanz	0,903	0,197	0,477	0,475	0,832	0,463
Lösliche Pektinsubst., Gummi ꝛc.	2,286	5,772	10,475	2,313	5,929	6,313
Aschenbestandtheile	0,600	0,570	0,318	0,496	0,820	0,422
Summe der lösl. Substanzen	17,250	10,725	15,190	6,550	9,619	9,390
Steine	5,480	5,780	3,250	4,190	4,300	4,629
Schalen und Cellulose	0,450	0,179	0,680	0,509 (Schalen, Cellulose und Pektose zusammen)	0,967	0,991 (Schalen, Cellulose und Pektose zusammen)
Pektose	1,450	1,080	0,010		0,148	
Aschenbestandtheile*)	0,090	0,082	0,039	0,041	0,071	0,042
Summe der unlösl. Substanzen	7,380	7,039	3,940	4,699	5,415	5,620
Wasser	75,370	82,236	80,841	88,751	84,966	84,990
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

III. Kernobst.

100 Gewichtstheile enthalten:

	Reinette, große englische	Taffetas blanc, gelbgrüner Winterapfel	Rothbirne, süße Wirthschaftsbirne
Frucht- und Traubenzucker	5,960	7,580	7,000
Freie Säure, als Aepfelsäure berechnet	0,309	1,040	0,074
Eiweißartige Substanzen	0,520	0,220	0,260
Lösliche Pektinsubstanzen, Gummi ꝛc.	7,608	2,720	3,281
Aschenbestandtheile	0,223	0,440	0,285
Summe der löslichen Substanzen	14,701	12,000	10,900
Kerne	0,070	0,384	0,390
Schalen	1,710 (Schalen und Cellulose zusammen)	0,296	3,420 (Schalen und Cellulose zusammen)
Cellulose		1,129	
Pektose	1,490	1,161	1,340
Aschenbestandtheile*)	0,060	0,032	0,050
Summe der unlöslichen Substanzen	3,270	2,970	5,150
Wasser	82,029	85,030	83,950
	100,000	100,000	100,000

*) Diese Aschenbestandtheil-Procente dürfen, als im Gewichte der Kerne, Schalen ꝛc. schon mit inbegriffen, nicht mit addirt werden.

Nachfolgende Tabelle*) enthält die Resultate der von Bruignet angestellten Untersuchungen, welche sich zugleich auf die Ermittelung des neben Invertzucker in den Früchten vorkommenden Rohrzuckers, sowie der Säure erstreckten. Danach sind in 100 Theilen der Frucht

von	Invert-zucker	Rohr-zucker	Gesammt-zucker	Säure
Im Gewächshaus gezogene Trauben	17,26	0	17,26	0,345
Conservirte Trauben	16,50	0	16,50	0,403
Graue conservirte Reinetten . . .	12,63	3,20	15,83	0,403
Feigen	11,55	0	11,55	0,057
Englische Kirschen	10,00	0	10,00	0,661
Frische Trauben aus Fontainebleau	9,42	0	9,42	0,558
Frische graue Reinetten	8,72	5,28	14,00	1,148
Conservirte Birnen von St. Germain	8,42	0,36	8,78	0,115
Herzkirschen	8,25	0	8,25	0,608
Frische Birnen (Madeleine) . . .	7,16	0,68	7,84	0,287
Weiße Johannisbeeren	6,40	0	6,40	1,574
Erdbeeren (Princesse royale) . .	5,86	0	5,86	0,750
Conservirte Calville-Aepfel . . .	5,82	0,43	6,25	0,253
Reinetten (Reinette d'Angleterre) .	5,45	2,19	7,64	0,633
Frische Himbeeren	5,22	2,01	7,23	1,380
Erdbeeren (Collina d'Ehrhard) . .	4,98	6,33	11,31	0,550
Orangen	4,36	4,22	8,58	0,448
Reineclauden	4,33	1,23	5,56	1,208
Mirabellen	3,43	5,24	8,67	1,288
Apricosen	2,74	6,04	8,78	1,864
Ananas	1,98	11,33	13,31	0,574
Unreife Trauben	1,60	0	1,60	2,485
Pfirsiche	1,07	0,92	1,99	0,783
Citronen	1,06	0,41	1,47	4,706

Das Vorkommen des Trauben- und Fruchtzuckers im Thierkörper ist keineswegs beschränkt auf sein Vorhandensein da, wo er durch die Nahrung dem Organismus entweder unmittelbar zugeführt oder aus der Verdauung stärkemehlhaltiger Substanz hervorgegangen ist; er wird vielmehr noch auf andere Weise sowohl normal gebildet, wie auch als Produkt besonderer Störungen der normalen Functionen des Organismus erzeugt. Findet man ihn im Blute, so kann er dahin vom Magen und Darmkanal aus gelangt sein und es würde sich nur darum handeln, die physiologischen Bedingungen zu ermitteln, durch welche er entweder zerstört wird oder vor der normalen chemischen Zersetzung geschützt bleibt; er kann aber auch von der Leber aus, welche Bernard als ein zuckererzeugendes Organ kennen gelehrt hat, ins Blut übergegangen sein. Da er den oxydirenden und sonstigen zersetzenden Einwirkungen im Blute unterworfen ist, so sind es immer nur sehr geringe

*) Aus: Sachße, „Farbstoffe, Kohlehydrate &c." pag. 217.

Mengen desselben, welche im Blute enthalten sein können und welche vom Blute aus auch in den Harn gelangen; hier kann er aber schon während des Verweilens in der Harnblase durch Verwandlung in Milchsäure zu schnell wieder verschwinden, um sich in dem aus der Harnblase entleerten Urin nachweisen zu lassen. Gelangt das Blut, welchem nach dem Genusse stärkehaltiger Nahrung vom Dünndarme aus (wo hauptsächlich die Umwandlung der Stärke in Zucker durch den pankreatischen Saft vor sich ging) Zucker zugeführt war, nach den Lungen, so wird von hier aus ein um so größerer Theil dieses Zuckers zerstört, je vollkommener die Oxydationswirkung im arteriellisirten Blute ist; bei unterdrückter Respirationsthätigkeit kann daher eine kleine Menge Zucker im Blute bleiben. Lehmann fand in dem Blute der Vena cava inferior beim Pferde Zuckermengen von 0,047—0,117 Procent (0,21—0,49 Procent der trockenen Substanz des Blutes); in dem Blute anderer Venen ebenso wie im Arterienblute des Pferdes konnte er keinen Zucker finden, wohl aber im venösen Blute von Kaninchen, welche mit vegetabilischer Kost gefüttert waren. Die Bernard'schen Versuche, die Erzeugung von Zucker in der Leber betreffend, bestätigte er sowohl an Hunden wie an Pferden. Im Pfortaderblute von Hunden, welche 2 Tage lang keine feste Nahrung bekommen hatten, war keine Spur Zucker vorhanden, in dem Lebervenenblute aber 0,158—0,209 Procent (0,638—0,804 Procent der trockenen Substanz des Blutes); bei Hunden, welche 2 Tage lang mit rohem Rindfleisch gefüttert waren, enthielt das Pfortaderblut gleichfalls keinen Zucker, das Lebervenenblut aber 0,227—0,276 Procent (0,799 bis 0,946 Procent der trockenen Substanz). Poiseuille und Lefort fanden beim Pferde während der Verdauung im arteriellen Blute 0,69, im Ductus thoracicus 2,20, in der Lymphe 4,42 Theile Zucker in 1000 Theilen Flüssigkeit. — Obgleich somit die Erzeugung von Zucker in der Leber erwiesen ist, so ist doch der Gehalt der Leber selbst an Zucker noch sehr zweifelhaft und wird sehr bestritten. Es wird freilich stets Zucker in der Leber gefunden, dieser scheint sich aber erst nach dem Tode aus dem darin enthaltenen Glykogen zu bilden (s. §. 159). — Im Eiweiß und Dotter der Eier ist constant etwas Zucker enthalten und seine Menge nimmt bei der Bebrütung zu. In der Allantois- und Amnios-Flüssigkeit, sowie im Muskelsafte, ist er ebenfalls gefunden worden. — Für den großen Gehalt des Harns an Traubenzucker in der Zuckerharnruhr (Diabetes mellitus) fehlt es bis jetzt noch an aller physiologischen Erklärung. Bei dieser bis jetzt nur an Menschen beobachteten Krankheit (die sich künstlich aber auch bei Thieren erzeugen läßt) werden täglich bedeutende Mengen Zucker durch den Harn entleert; der Procentgehalt desselben an Zucker beträgt durchschnittlich 3—5, kann aber bis zu der enormen Höhe von 13 steigen. Durch Ausschluß stärke- und zuckerhaltiger Nahrung kann die Zuckermenge zwar sehr vermindert, aber nicht zum Verschwinden gebracht werden. Es ist nicht wohl anzunehmen, daß die nächste Ursache des so reichlichen Vorhandenseins von Zucker nur in mangelnder Zersetzung desselben innerhalb der Säftecirculation liege, vielmehr scheint der Organismus zugleich der Herd abnormer Zucker-

erzeugung zu sein. Außer dem Harn enthalten bei der Zuckerharnruhr auch die serösen Flüssigkeiten des Speichels, der Magensaft, selbst zuweilen der Schweiß Zucker; im Gehirn, Rückenmark und Pankreas ist er aber nicht gefunden. — Noch weniger aufgeklärt ist die schon kurz erwähnte künstliche Erzeugung von Diabetes, wie sie sich bei Thieren durch Verletzung eines gewissen Punktes im Grunde der vierten Hirnhöhle, sowie durch Injection verschiedener Flüssigkeiten ins Blut ꝛc. zeigt.

§. 171. Die Darstellung des Traubenzuckers aus dem Safte von Weintrauben oder anderen süßen Früchten beruht einfach auf der Fällung der vorhandenen Säuren durch Kalk und Abdampfung des klaren Filtrats; sie gewährt aber als Gegenstand technischer Unternehmung keinen Vortheil gegenüber der Fabrikation des Traubenzuckers aus Stärke. Diese darf mit Recht zu den landwirthschaftlich-technischen Gewerben gerechnet werden, und hat als solches lange Zeit eine große und umfangreiche Bedeutung gehabt, so lange die Fabrikation nämlich durch Ueberproduction der Kartoffel ein Motiv war, diese Frucht höher zu verwerthen als es unter gewissen Localverhältnissen auf andere Weise möglich schien. Mit dem Aufhören jener Bedingung, namentlich in Folge des Auftretens der Kartoffelkrankheit und des allgemeinen höher gesteigerten Werthes der landwirthschaftlichen Erzeugnisse, ist die fabrikmäßige Darstellung des Traubenzuckers aus Stärke oder eines syrupartigen ähnlichen Produktes in den meisten Gegenden wieder verschwunden. Während er damals durch seine Wohlfeilheit als Concurrent geringer Rohrzuckersorten oder in Syrupform als Verfälschungsmittel des Rohrzuckersyrups, auch wohl des Honigs, einen großen Markt fand, ist seine Verwendung jetzt fast nur noch darauf beschränkt, daß er als Hülfsmaterial zur Bierbrauerei und besonders als Verstärkungsmittel des Weinmostes dient. Die Umwandlung der Stärke in Traubenzucker kann entweder, wie Kirchhoff zuerst gelehrt hat, durch Säuren oder durch Diastase geschehen. Unter den Säuren empfiehlt sich am meisten die Schwefelsäure, sowohl wegen ihrer kräftigen Wirkung als durch ihre Wohlfeilheit und weil ihre Entfernung aus dem Gemische, nachdem der Proceß beendigt ist, leicht bewerkstelligt werden kann. Was den eigentlichen Zuckerbildungsproceß betrifft, so kommt es dabei auf das richtige Verhältniß von Stärke, Schwefelsäure und Wasser und auf die Zeitdauer des Kochens an. Bei der Fabrikation im Großen hat sich herausgestellt, daß bei einem Verhältniß der Materialien von 2 Theilen Schwefelsäure, 300 Theilen Wasser und 100 Theilen Stärke die Zuckerbildung nach höchstens 1 bis 2stündigem Kochen beendet ist und daß es nicht einmal so lange dauern darf oder ein etwas kleineres Quantum Schwefelsäure genommen werden muß, wenn das Fabrikat Syrupform behalten soll; soll ganz fester Stärkezucker gewonnen werden, so nimmt man bis zu 4 Theilen Schwefelsäure. Das Kochen geschieht entweder in kupfernen Kesseln, welche durch directes Feuer erhitzt werden, oder in starken hölzernen Bottichen, in welche mittelst eines bleiernen Rohres Wasserdampf von einem Dampfkessel aus hineingeleitet wird. Die Anwendung kupferner Kessel ist wegen der durch gleichzeitige Einwirkung von Luft und Säure auf das Kupfer

unvermeidlichen Verunreinigung der Lösung mit Kupfervitriol sehr bedenklich und wird um so gefährlicher, in je kleinerem Maßstabe gearbeitet wird, da bei kleineren Portionen der Flüssigkeitsrand, wo also Säure, Luft und Metall aufeinander wirken, im Verhältniß zu der Flüssigkeitsmenge größer ist. In dem Kochgefäß befindet sich zuerst das Gemisch von Wasser und Schwefelsäure; nachdem dasselbe bis zum Kochen erhitzt ist, läßt man die mit Wasser angerührte Stärke portionsweise zu der fortdauernd im Kochen erhaltenen Flüssigkeit fließen und fügt immer erst dann eine neue Portion Stärkemilch hinzu, wenn die frühere aufgelöst ist. Die Vertheilung des Wassers muß so geschehen, daß, wenn im Ganzen 300 Theile Wasser auf 2 Theile Schwefelsäure und 100 Theile Stärke kommen sollen, von diesem Wasser etwa zwei Drittel von vorn herein sich in dem Siedegefäß befinden, das übrige Drittel zum Anrühren der Stärke dient. Nachdem alle Stärke aufgelöst ist, setzt man das Kochen noch $^1/_2$ bis 1 Stunde fort und prüft, ehe es beendigt ist, das Gemisch von Zeit zu Zeit, ob es noch Dextrin oder wohl gar unveränderte Stärke enthält: Dextrin erkennt man an der Fällung durch Alkohol, Stärke an der Jodreaction. Hat man sich überzeugt, daß alle Stärke in Zucker umgewandelt ist, so folgt nun das Neutralisiren der Säuren durch kohlensaures Calcium. Man kann hierzu gemahlenen Kalkstein, Kreide oder einen kalkreichen Mergel anwenden und hat nur darauf zu achten, daß die Schwefelsäure zwar vollständig abgestumpft werde, vom kohlensauren Calcium aber auch kein Ueberschuß in Anwendung komme, da derselbe die Klärung erschwert. Aetzkalk zur Neutralisation zu verwenden, ist nicht rathsam: es ist kaum eine so rasche Vertheilung desselben in der ganzen Flüssigkeit möglich, daß nicht ein Theil desselben an Stellen, wo in seiner Umgebung die Schwefelsäure bereits neutralisirt ist, auf den Zucker zerstörend einwirken sollte. Das neutralisirte Gemisch läßt man stehen, bis der Gyps sich abgesetzt hat und bringt die abgedampfte geklärte Flüssigkeit auf ein Filter mit Knochenkohle. Der Verbrauch der letzteren zu diesem Zwecke beträgt ungefähr $^1/_{10}$ bis $^1/_7$ vom Gewichte der verarbeiteten Stärke. Den größtentheils aus Gyps bestehenden Bodensatz in den Sedimentirgefäßen bringt man auf ein Leinwandfilter, wäscht ihn noch mit etwas Wasser aus und fügt dieses Filtrat zu der klaren Flüssigkeit, ehe dieselbe auf die Kohle kommt. Die von der Kohle ablaufende Zuckerlösung hat bei dem angegebenen Verhältnisse der Materialien die Concentration von etwa 15—16^0 B. Sie wird zunächst bis 30^0 B. abgedampft, und giebt, nachdem der ausgeschiedene Gyps sich abgesetzt hat, einen zu vielen Verwendungszwecken, z. B. als alkoholerzeugendes Material dem Weinmoste oder der Bierwürze zugesetzt, unmittelbar anwendbaren Syrup; zu feinerem Backwerk, Liqueuren und überhaupt allen Verwendungen, wobei helle Farbe und Reinheit des Geschmacks wesentlich in Betracht kommen, läßt man ihn noch einmal durch gekörnte Kohle gehen und soll das Fabrikat als fester Krümelzucker verkauft werden, so ist ein ferneres Abdampfen bis 40 bis 41^0 B. erforderlich. Gall hat darauf aufmerksam gemacht, daß das nach dem vollständigen Neutralisiren der Schwefelsäure in der Stärke-

zuckerlösung zurückbleibende kohlensaure Calcium eine nachtheilige Einwirkung auf die Reinheit und überhaupt die Qualität des Zuckers ausübt und daher empfohlen, der neutralisirten Flüssigkeit Essigsäure zuzusetzen, deren etwa im Ueberschusse angewandter Antheil beim nachherigen Abdampfen sich verflüchtigt.

Die Darstellung des Stärkezuckers mittelst Diastase gelingt nie vollständig; es bleibt vielmehr selbst bei Anwendung einer verhältnißmäßig großen Menge von Diastase und langer Einwirkung derselben immer ein Theil Dextrin beigemischt, weshalb der so gewonnene Zucker Syrupform behält. Der Proceß beruht auf denselben Vorgängen, welche bei dem Einmaischen mehliger Substanzen zum Zwecke der Alkoholerzeugung in Betracht kommen und bedarf daher um so weniger einer besonderen Darlegung, da er bisher mehr ein technisches Problem geblieben ist als ein rentirendes und allgemeiner eingeführtes Fabrikationsverfahren.

Es ist hier noch die von Melsens angeregte Benutzung von Cellulose zur Fabrikation von Traubenzucker zu erwähnen. Sie gründet sich darauf, daß nach seinen Beobachtungen die Cellulose, gleichwie sie bei gewöhnlicher Temperatur in concentrirter Schwefelsäure sich löst und in Traubenzucker übergeht, wenn diese Lösung nachher mit Wasser verdünnt und längere Zeit gekocht wird, bei einer 180—200° betragenden Temperatur auch durch verdünnte Schwefelsäure in Traubenzucker übergeführt werden kann. Der Säuregehalt der Flüssigkeit beträgt bei den von Melsens angestellten Versuchen 2—5 Procent. Materialien, welche die Cellulose in sehr cohärentem Zustande enthalten, sollen zuvor mit Salpetersäure behandelt werden, ähnlich wie es mit der Stärke bei der Dextrinfabrikation geschieht. Die nach dem Neutralisiren der Schwefelsäure gewonnene Zuckerlösung wird entweder derselben weiteren Procedur unterworfen, wie die aus Stärke dargestellte, oder als Material zur Alkoholerzeugung benutzt.

Die Menge des in Deutschland producirten Stärkezuckers betrug im Jahre 1874 (in 60 Fabriken) 360,000 Centner Syrup und 500,000 Centner Zucker. Der in den Handel kommende Stärkezucker ist nie ganz rein, sondern enthält außer Zucker (62—76 Proc.), noch Dextrin (9 bis 17 Proc.), Wasser (11—20 Proc.) und andere fremde Bestandtheile (2—7 Proc.).

§. 172. Zusammensetzung, Eigenschaften, Zersetzungsprodukte, Erkennung und quantitative Bestimmung des Frucht- und Traubenzuckers. Was die Zusammensetzung des Trauben- und Fruchtzuckers betrifft, so läßt sich im Allgemeinen dasselbe darüber sagen, wie von den übrigen Kohlehydraten: daß wir uns vorläufig mit den Zahlen begnügen müssen, welche die relative und absolute Zahl der Elementaratome ausdrücken. Die beiden Wassermoleküle, welche der krystallisirte Traubenzucker bei 100° verliert, sind nur als Krystallisationswasser anzusehen, während er einen weiteren Wasserverlust nicht verträgt, ohne sich zu zersetzen.

Physikalische Eigenschaften. Der Traubenzucker hat zwar große Neigung zu krystallisiren, braucht aber immer eine viel längere Zeit, um

aus dem syrupartigen Zustande in den krystallinischen überzugehen. Die Krystalle bleiben auch, selbst wenn sie sich langsam und in einer großen Menge erstarrender Substanz bilden, nur klein, und nur selten findet man unter denselben einzelne, an welchen die rhomboidal prismatische Form deutlich hervortritt; es sind meist körnige oder auch blumenkohlartige Zusammengruppirungen kleiner und unregelmäßig ausgebildeter nadelförmiger oder blätteriger Partikelchen. Concentrirter Syrup erstarrt zu einer weißen, mehr oder weniger feuchten gleichartigen Masse, welche nach dem Zerkleinern krümelig mehlig erscheint, aus einer minder concentrirten Lösung erhält man Gemische von honigartiger Beschaffenheit. Zu seiner Auflösung braucht der Traubenzucker sein $1\frac{1}{3}$ faches Gewicht kalten Wassers; mit der Temperatur steigert sich die Löslichkeit so, daß er in jedem Verhältniß kochenden Wassers löslich ist. Die Auflösung geht aber selbst in heißem Wasser viel langsamer vor sich, als man nach dieser Leichtlöslichkeit erwarten sollte. Darum schmeckt auch fester Traubenzucker nicht sehr süß, während seine wässerige Lösung von einer gleich concentrirten Rohrzuckerlösung an Süßigkeit nur um das $2\frac{1}{2}$fache übertroffen wird. Eine specifische Verschiedenheit in der Art des süßen Geschmacks läßt sich gegen Rohrzucker nicht erkennen. Die Consistenz des Traubenzucker- oder Fruchtzuckersyrups ist geringer wie diejenige einer Rohrzuckerlösung von demselben Wassergehalte. In absolutem Alkohol ist der Traubenzucker fast unlöslich, in wässerigen Alkoholgemischen ist er löslich nach Maßgabe des größeren Wassergehaltes und der höheren Temperatur. Aus einer in der Wärme bereiteten concentrirten weingeistigen Lösung scheiden sich beim Erkalten Krystalle ab, welche einen Theil des adhärirenden Weingeistes hartnäckig festhalten. Das specifische Gewicht des Traubenzuckers beträgt 1,386 bei 17,5° C. — Das optische Verhalten des Traubenzuckers, so weit es sich auf die Ablenkung der Polarisationsebene durch die wässerige Lösung desselben bezieht, ist bereits beim Rohrzucker abgehandelt und darf hier nur noch hinzugefügt werden, daß jenes Verhalten zu einem Hülfsmittel der quantitativen Bestimmung der in einer Flüssigkeit enthaltenen Menge Traubenzucker dienen kann, sofern die Voraussetzung zuläßig ist, daß keine in optischer Beziehung sich anders verhaltenden oder das Verhalten des Traubenzuckers modificirenden Stoffe gegenwärtig sind. Es kann z. B. der Zuckergehalt des diabetischen Harns auf diese Weise geprüft werden, und ist bei dieser Prüfung die vorausgehende Reinigung des Harns durch Bleiessig zu empfehlen, wenn derselbe nicht gleich von vornherein hinreichend klar sein sollte.

Verhalten in der Wärme. Der Traubenzucker fängt schon bei 60° an Wasser abzugeben, wird bei 70° teigig und verliert bei 100°, indem er das Ansehen eines dicken Syrups annimmt, den Rest der 2 Moleküle (9,09 Procent) Krystallwasser. Löst man ihn alsdann in Wasser wieder auf, so zeigt sich seine Neigung zu krystallisiren nicht vermindert und ebenso wenig sein Verhalten im polarisirten Lichte geändert. Ueber 100° hinaus erhitzt, fängt er an sich zu färben und geht bei 170° in Karamel und Glukosan, $C_6H_{10}O_5$, über; bei stärkerem Erhitzen giebt er dieselben Produkte wie der Rohrzucker.

Mit concentrirter Schwefelsäure giebt der Traubenzucker Dextroseschwefelsäure, $C_{24} H_{40} O_{20} SO_3$. Salpetersäure oxydirt ihn zu Zuckersäure, Weinsäure und Oxalsäure. Der Fruchtzucker giebt statt Weinsäure Traubensäure. Concentrirte Salpetersäure giebt mit Traubenzucker Nitroglukose.

Verhalten zu Basen und Salzen. Obschon sich der Traubenzucker mit verschiedenen Basen chemisch verbindet, so ist doch die Darstellung dieser Verbindungen durch die Eigenthümlichkeit des Traubenzuckers (und Fruchtzuckers) im Gegensatze zum Rohrzucker, von basischen Substanzen, namentlich den Alkalien und alkalischen Erden chemisch stark afficirt und verändert zu werden, sehr erschwert.

Traubenzucker-Kali. Kommt wässeriges Kali mit Traubenzucker (oder Fruchtzucker) in Berührung, so löst sich dieser rasch auf, die Auflösung färbt sich aber alsbald selbst bei Abschluß der Luft bräunlich gelb, bei längerer Einwirkung braun und schon in ganz kurzer Zeit findet man den Zucker zerstört. Vermischt man dagegen eine alkoholische Aetzkalilösung mit einer alkoholischen Lösung von Traubenzucker, so entsteht ein weißer flockiger Niederschlag, der, wenn er sich abgesetzt hat, von klebriger Beschaffenheit ist, und mit Alkohol längere Zeit in Berührung sein kann, ohne sich weiter zu verändern. Diese Verbindung von noch zweifelhafter Zusammensetzung schmeckt und reagirt stark alkalisch, löst sich in jedem Verhältniß in Wasser, gar nicht in Alkohol, wohl aber in verdünntem Weingeist. Die wässerige Lösung verhält sich wie ein Gemisch von Kali und Zuckerlösung, färbt sich also rasch und der Zucker kann nicht wieder daraus dargestellt werden, während, wenn die Verbindung nur mit Alkohol in Berührung war, durch Zusatz einer Säure der Zucker unverändert daraus abgeschieden wird. Das Traubenzucker-Kali ist insofern von Interesse, als sein Verhalten zu Alkohol ein Mittel an die Hand giebt, die kleinsten Mengen Traubenzucker aus einer Flüssigkeit zu concentriren, so daß dadurch seine weitere Constatirung ermöglicht wird. Man dampft die Flüssigkeit ab, extrahirt den Rückstand mit starkem Weingeist und fügt zu der Auflösung eine alkoholische Kalilösung; nachdem von dem entstandenen Niederschlage das weingeistige Gemisch abgegossen ist, kann man denselben der weiteren Prüfung unterwerfen. — Traubenzucker-Natron verhält sich ganz so wie die Kaliverbindung. — Traubenzucker-Baryt entsteht, wenn eine weingeistige Lösung von Traubenzucker mit einer schwach weingeistigen Barytlösung vermischt, der entstandene weiße Niederschlag mit Weingeist, dann mit Aether ausgewaschen, zwischen Fließpapier abgepreßt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wird. Das Präparat soll reiner werden, wenn man statt der weingeistigen Lösung des Baryts und des Zuckers eine verdünnte Lösung beider in Holzgeist anwendet. Die Verbindung ist in Wasser leicht löslich; im trockenen Zustande kann sie bis 100° erhitzt werden, ohne eine Zersetzung zu erleiden, die wässerige Lösung wird aber alsbald braun, indem sich der Zucker zersetzt. Die Kalkverbindung wird dargestellt, indem man die frisch bereitete Lösung Kalk in Traubenzuckerlösung rasch mit Alkohol vermischt. — Traubenzucker-Bleioxyd wird aus

einer wässerigen Traubenzuckerlösung durch eine ammoniakalische Bleizuckerlösung gefällt und nach dem Auswaschen im luftleeren Raume getrocknet. — Die Lösungen der Salze leicht reducirbarer Metalloxyde, z. B. Silberoxyd, Quecksilberoxydul, geben mit Traubenzuckerlösung Niederschläge, in welchen das betreffende Oxyd durch den Traubenzucker sehr bald reducirt wird. — Mit Chlornatrium verbindet sich Traubenzucker in mehreren Verhältnissen. Diese Verbindungen sind krystallinisch und entstehen einfach durch Verdampfen einer kochsalzhaltigen Traubenzuckerlösung. Da sie mehr salzig als süß schmecken und aus diabetischem Harn, wenn derselbe viel Kochsalz enthält, erhalten werden, so haben sie zu dem Irrthum Veranlassung gegeben, es existire in dem Harn bei einer gewissen Art von Harnruhr eine geschmacklose Zuckerart. Man kennt bis jetzt drei gut krystallisirende Verbindungen von Traubenzucker mit Chlornatrium.

Zersetzung des Traubenzuckers unter dem Einfluß starker Basen. Läßt man in wässeriger Lösung Traubenzucker oder Fruchtzucker mit Alkalien in Berührung, so verschwindet oder (wenn Alkali im Ueberschuß vorhanden war) vermindert sich die alkalische Reaction alsbald, indem gleichzeitig die vorher farblose Flüssigkeit eine gelbliche, beim Erwärmen sich bräunende Färbung annimmt. Statt des Zuckers findet man an das Alkali gebunden, eine aus der Umsetzung seiner Elemente hervorgegangene Säure, welche von Persoz entdeckt, von Mulder weiter untersucht und Glucinsäure benannt worden ist. Zugleich entwickelt sich ein namentlich beim Erwärmen stark hervortretender Geruch, derselbe, welcher die Entstehung von Karamel begleitet und daher gewöhnlich als Karamelgeruch bezeichnet wird; er rührt von einem, Silbersalze leicht reducirenden, flüchtigen Stoffe her. Ganz so wie die Alkalien wirken auch die alkalischen Erden: mischt man eine heiße gesättigte Lösung von Barythydrat mit entwässertem Traubenzucker, so geht die Reaction sehr rasch und lebhaft vor sich, indem glucinsaures Baryum entsteht. Die Wirkung der kohlensauren Alkalien ist schwächer, aber auch von ihnen und selbst von den sauren kohlensauren Alkalien wird der Traubenzucker (unter Kohlensäureentwickelung) zersetzt.

Die außerdem auch unter den Produkten der längeren Einwirkung von Säuren auf Zucker enthaltene Glucinsäure wird dargestellt, indem man zu der Auflösung ihres Calcium- oder Baryumsalzes basisch essigsaures Blei setzt, den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zerlegt, und die Auflösung im Vaccum verdunstet. Sie ist im reinen Zustande vollkommen farblos, gewöhnlich aber durch die mit ihr zugleich entstandene Apoglucinsäure oder Melasinsäure mehr oder weniger dunkel gefärbt. Getrocknet erscheint sie als eine amorphe zerreibliche Masse, welche sich in Wasser und Alkohol leicht löst, an der Luft zerfließt und sich jenseits 100° zersetzt. Sie schmeckt und reagirt sauer. Die wässerige Lösung färbt sich beim Kochen an der Luft. Ihre Zusammensetzung wird ausgedrückt durch die Formel $C_{12}\ H_{18}\ O_9$. Ihre Salze sind unkrystallinisch, die meisten in Wasser löslich. — Läßt man die Bedingungen, unter welchen sich Glucinsäure aus Traubenzucker bildet, noch weiter fortwirken,

so entsteht die schwarzbraun gefärbte Melasinsäure, $C_{12} H_{10} O_5$ oder durch gleichzeitige Sauerstoffabsorption die sepiabraune Apoglucinsäure, Verbindungen, über welche wir noch unbefriedigend unterrichtet sind.

Von besonderem Interesse ist das Verhalten des Traubenzuckers (und des ihm in diesen gleich wie in allen verwandten Beziehungen vollkommen gleichenden Fruchtzuckers), welches er darbietet, wenn er zugleich mit Alkalien und mit reducirbaren Oxyden, Chloriden ꝛc. zusammenkommt: er zeigt sich dann in hohem Grade geneigt, Sauerstoff aus jenen Verbindungen aufzunehmen und wirkt so als eines der kräftigsten wässerigen Reductionsmittel. Es ist wohl zuvörderst die durch den Einfluß des Alkalis entstehende Glucinsäure, gegen welche sich dieser Oxydationsproceß richtet und zwar um so mehr, wenn sie durch die andauernde Einwirkung der überschüssig vorhandenen alkalischen Substanz zu einer fortgesetzten Umsetzung ihrer Elemente disponirt ist. — Nicht nur unorganische Oxyde, sondern auch manche organische Verbindungen können durch eine alkalische Traubenzuckerlösung reducirt werden. Am deutlichsten zeigt sich dies an organischen Farbstoffen, z. B. dem Indigblau, welches mit einem solchen Gemische erwärmt zu Indigweiß wird. Wir werden hierbei daran erinnert, daß im thierischen Körper der vom Magen und Darmkanal aus ins Blut übergeführte Traubenzucker, indem er vermöge der alkalischen Beschaffenheit des Blutes zur Oxydation disponirt wird, sich des im arteriellen Blute aufgelösten freien Sauerstoffs in einer Weise bemächtigt, wodurch er den Angriff dieses Sauerstoffs gegen andere Bestandtheile des Blutes abwehrt und überhaupt auf den ganzen Assimilationsproceß in einer ganz anderen Weise einwirkt, als wenn er, ehe er in die Circulation überging, in Milchsäure umgewandelt war.

Was das Verhalten des Traubenzuckers gegen Metalloxyde betrifft, so kann er diesen, wenn sie leicht reducirbar, und namentlich zugleich starke Basen sind oder zu solchen werden, nachdem sie einen Theil ihres Sauerstoffs verloren habeu, auch ohne Mitwirkung eines Alkalis Sauerstoff entziehen. Dies zeigt sich u. a. in der Art und Weise, wie er aus Silberlösung, Goldlösung und salpetersaurem Quecksilber beim Kochen die Metalle, aus einer Sublimatlösung Kalomel, abscheidet. Wird eine Traubenzuckerlösung mit Bleisuperoxyd gekocht, so entwickelt sich Kohlensäure und es entsteht ameisensaures und kohlensaures Blei, wenn das Bleisuperoxyd im Ueberschuß vorhanden war; ist aber die Menge desselben nicht ausreichend, um durch die Hälfte seines Sauerstoffs den vorhandenen Zucker vollständig zu Ameisensäure und Kohlensäure zu oxydiren, so findet man nach vollendeter Einwirkung einen Theil des Bleioxydes an Zuckersäure und andere unvollkommenere Oxydationsprodukte des Zuckers gebunden.

§. 173. Die Trommer'sche Zuckerprobe beruht auf der Art der Einwirkung einer alkalischen Zuckerlösung gegen Kupferoxyd. Gießt man zu Kali- oder Natronlauge eine Auflösung von schwefelsaurem Kupfer, so bildet sich ein hellblauer Niederschlag von Kupferhydroxyd, welcher beim Kochen des Gemisches durch Verlust von Wasser schwärzlich wird. Enthält aber die Alkalilösung zugleich Rohrzucker, Invertzucker, Traubenzucker, Fruchtzucker,

Dextrin oder Milchzucker gelöst, so entsteht beim Zusatz einer Kupferlösung kein Niederschlag, sondern die Flüssigkeit bleibt klar und nimmt eine dunkelblaue Färbung an, welche nach Maßgabe der Menge des so in Auflösung erhaltenen Kupferoxydes intensiver ist. Eine bestimmte Menge des vorhandenen Kohlehydrates kann nur eine gewisse Menge Kupferoxyd gelöst enthalten; fügt man daher einen Ueberschuß von Kupfervitriol hinzu, so löst sich der zuerst entstandene Niederschlag beim Umschütteln nur theilweise wieder auf und die intendirte Reaction tritt nachher nicht so deutlich hervor, als wenn jener Ueberschuß vermieden war. Sie verlangt aber auch umgekehrt, um in vollster Stärke zu erscheinen, ein dem vorhandenen Quantum des aufgelösten Kohlehydrates möglichst nahe entsprechendes Mengenverhältniß des zugesetzten Kupfersalzes. Aus der alkalischen blauen Flüssigkeit wird sich nun, je nachdem das eine oder das andere der genannten Kohlehydrate darin enthalten ist, entweder alsbald und schon bei gewöhnlicher Temperatur oder nach längerer Zeit und beim Erwärmen Kupferoxydul abscheiden, indem zugleich die blaue Farbe verschwindet. Zweierlei ist nämlich für diese organischen Stoffe charakteristisch: daß sie vermöge der Zersetzungsprodukte, welche sie unter dem Einflusse des Alkalis liefern, das Kupferoxyd zu Kupferoxydul reduciren, sodann aber auch, daß sie die Ausscheidung des Kupferoxyduls nicht hindern. Viele andere organische Stoffe verhalten sich ihnen in ersterer Beziehung ähnlich, aber nicht zugleich in der anderen; ihre Gegenwart kann sogar dadurch, daß sie das durch Reducirung entstandene Kupferoxydul aufgelöst erhalten, die Reaction des anwesenden Zuckers, Dextrins 2c. verdecken. Ist letzteres nicht der Fall, so geben sich durch die intensiv rothe Färbung und feine Zertheilung des ausgeschiedenen Kupferoxyduls die minutiösesten Mengen eines jener Stoffe zu erkennen: bei ein Hunderttausendstel in der Auflösung enthaltener Substanz bildet sich noch ein deutlicher Niederschlag von Kupferoxydul; ein Millionstel verursacht einen im reflectirten Lichte hervortretenden eigenthümlichen röthlich grünen Schiller. Traubenzucker und Fruchtzucker bewirken die Ausscheidung von Kupferoxydul schon bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb weniger Minuten, sehr schnell beim Erwärmen; ähnlich verhalten sich auch Milchzucker und Invertzucker; Dextrin verlangt Erwärmung bis mindestens 85°; reiner Rohrzucker dagegen wirkt nicht eher, als bis er durch fortgesetztes Kochen der Flüssigkeit seine Krystallisirbarkeit und das Vermögen, die Polarisationsebene nach rechts abzulenken, verloren hat. Dies geschieht zwar auch bei gewöhnlicher Temperatur, aber erst innerhalb mehrerer Tage. Außerdem kann man noch andere Unterscheidungsmerkmale zu Hülfe nehmen, z. B. für das Dextrin seine Fällbarkeit durch Alkohol aus der wässerigen Lösung, für den Milchzucker die Eigenschaft, durch Kochen mit Salpetersäure Schleimsäure zu bilden, auch wohl in geeigneten Fällen, namentlich bei hinreichender Menge des Materials, das Polarisationsverhalten der Lösung. Stärke, Inulin, arabisches Gummi und Pflanzenschleim geben in alkalischer Lösung mit Kupfersalzen nicht eine blaue Flüssigkeit, sondern einen hellblauen Niederschlag, welcher als eine Verbindung jener Substanzen mit Kupferoxyd angesehen werden

darf; er unterscheidet sich vom Kupferhydroxyd dadurch, daß er beim Erhitzen seine Farbe behält.

Je nach der Art, wie man die Kupferprobe mit Traubenzucker ꝛc. ausführt, ob man namentlich die der vorhandenen Menge dieser Stoffe entsprechenden möglichst größten Mengen Kupferlösung zusetzt oder beträchtlich weniger, ganz besonders aber nach Maßgabe der zugleich vorhandenen anderen organischen Stoffe, kann in den Erscheinungen eine Verschiedenheit sich zeigen, wodurch ungeübte Experimentatoren leicht irregeführt werden können. Bei zu wenig Kupferlösung nimmt das gefällte Kupferoxydul, wenn es auch zuerst hellroth aussah, später leicht eine schmutzigbraune Färbung an; ist neben Traubenzucker oder Fruchtzucker Rohrzucker vorhanden, so bleibt, entsprechend seiner Menge, die Reichlichkeit des gefällten Kupferoxyduls hinter der Menge verbrauchter Kupferlösung zurück und wenn die Fällung des Kupferoxyduls aufgehört hat, ist die Flüssigkeit noch blau gefärbt. Weinsäure, Traubensäure, Citronensäure, überhaupt diejenigen organischen Säuren, welche die Fällung von Metalloxyden durch Alkalien verhindern, verhalten sich in der eben erwähnten Beziehung ebenso wie Rohrzucker und können deshalb auch dazu dienen, eine Kupferlösung zu geben, welche vor einer reinen Kupferlösung den Vorzug hat, daß ein Ueberschuß keinen Niederschlag giebt. Gewöhnlich benutzt man dazu die Weinsäure, man muß sich aber bei ihrem Gebrauche vorsehen, daß sie rein sei und nicht etwa selbst zu einer Abscheidung von Kupferoxydul Veranlassung gebe oder die Erkennung kleinster Mengen von Traubenzucker verhindere. — Zu denjenigen Stoffen, welche die Reaction, d. h. die bei der vorhandenen Menge des zu prüfenden Kohlehydrates entsprechend reichliche Abscheidung von Kupferoxydul, beeinträchtigen oder wohl gar verhindern, gehören u. a. die gewöhnlich „Extractivstoffe“ genannten Bestandtheile des Harns. Enthält dieser weniger als $^1/_{1000}$ seines Gewichtes Traubenzucker und ist der Gehalt an Extractivstoffen einigermaßen bedeutend, so kann die Zuckerreaction ganz ausbleiben, wenn man auch mit aller nöthigen Vorsicht verfährt. Daß dabei die Reaction des Kupferoxyds vor sich geht, sieht man schon an der Entfärbung der vor dem Erhitzen blaugrünen Flüssigkeit; das Kupferoxydul bleibt aber gelöst, oder es entsteht höchstens ein schmutzigbrauner Niederschlag, welcher es unsicher läßt, ob er von unreinem Kupferoxydul, also von der Wirkung des Zuckers, herrührt, oder anderen Ursprungs ist. Wenn man zu gewöhnlichem Harn $^1/_{3000}$ Zucker zusetzt, so findet man diesen sehr leicht wieder, nachdem man dem Harn durch Behandlung mit thierischer Kohle die Extractivstoffe entzogen hat, und nicht selten kann man auf diese Weise noch viel kleinere Zuckermengen auffinden. Es ist aber hierbei zu bedenken, daß die Kohle mit den Extractivstoffen zugleich kleine Mengen Zucker aus einem solchen Gemische absorbiren kann, wenn es nämlich amorpher Zucker ist. Bleibt daher bei der Prüfung der mit Kohle behandelten Flüssigkeit die Zuckerreaction aus, so darf man noch nicht auf gänzliche Abwesenheit von zuckerartigen Verbindungen schließen, sondern muß den Versuch dahin ausdehnen, daß man die Flüssigkeit im Wasserbade verdampft, den Rückstand mit Alkohol von

85 Procent auszieht, zu der alkoholischen Lösung eine weingeistige Kalilösung gießt, den Niederschlag mit Weingeist wäscht, ihn darauf in Wasser löst und die Kupferprobe, oder, wenn die Menge nicht zu klein ist, die Gährungsprobe darauf anwendet. — Wenn der Harn beim Vermischen mit Kalilauge einen Niederschlag von phosphorsauren Erden giebt, so muß man ihn (und dasselbe gilt auch von anderen Flüssigkeiten, welche mit Kali Niederschläge geben) vor dem Zusatze der Kupferlösung filtriren.

§. 174. Auf der Thatsache, daß bei der Trommer'schen Zuckerprobe zur vollständigen Zersetzung von 1 Molekül Traubenzucker 5 Moleküle Kupfervitriol verbraucht werden, beruht das von Barreswil zuerst in Vorschlag gebrachte, von Fehling und Bödecker weiter ausgebildete Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Zuckergehaltes einer Flüssigkeit. Aus den Molekulargewichtszahlen ergiebt sich nun, daß, wenn 34,639 Gramm Kupfervitriol in soviel Wasser gelöst werden, daß die Lösung genau 1 Liter beträgt, je 200 Cubikcentimeter dieser Flüssigkeit einem Gramm Traubenzucker, oder je 10 Cubikcentimeter 0,05 Gramm entsprechen. Setzt man nun von der zu prüfenden Flüssigkeit, z. B. einem diabetischen Harn oder einem Fruchtsafte, während dieselbe im Kochen erhalten wird, zu jener nach dem angegebenen Verhältnisse normirten (titrirten) und, damit das Alkali kein Kupferoxyd fällen könne, eine hinreichende Menge von Weinsäure enthaltenden Kupferlösung allmälig so viel hinzu, bis man bemerkt, daß keine weitere Abscheidung von Kupferoxydul erfolgt, so berechnet sich aus dem verbrauchten Volum der zu prüfenden Flüssigkeit ihr Zuckergehalt. Sind z. B. auf 50 Cubikcentimeter der titrirten Kupferlösung 35 Cubikcentimeter Zuckerlösung verbraucht, so sind in dieser 2,5 Gramm oder in 100 Cubikcentimetern 7,143 Gramm Zucker enthalten, wonach sich, wenn das specifische Gewicht der geprüften Flüssigkeit 1,05 war, 6,803 Gewichtsproc. Zucker berechnen. Die Bereitung der Kupferlösung geschieht so, daß man 34,639 Gramm reinen trockenen Kupfervitriol in etwa 200 Cubikcentimetern destillirten Wassers löst, mit einer Auflösung von 173 Gramm weinsaurem Kali-Natron in 480 Cubikcentimeter reiner Natronlauge von 1,14 spec. Gew. mischt und diesem Gewichte soviel destillirtes Wasser zufügt, daß es im Ganzen den Raum von 1 Liter einnimmt. Ist diese Flüssigkeit aus reinen Materialien bereitet, und bleibt sie vor Wärme und Sonnenlicht geschützt, so läßt sie sich längere Zeit unverändert aufbewahren. Die Ausführung des Versuches geschieht so, daß man die abgemessene Menge (gewöhnlich 10 Cubikcentimeter) der Kupferlösung kocht, und beim Zusetzen der zuckerhaltigen Flüssigkeit genau darauf achtet, den Punkt nicht zu überschreiten, wo beim Eintröpfeln neuer Zuckerlösung auf der Oberfläche derselben sich keine (von Kupferoxydul herrührende) hellgelbe Wolke mehr zeigt. Dieser Punkt markirt sich auch ziemlich deutlich an der Neigung der Flüssigkeit sich zu klären. Fügt man dann noch mehr Kupferlösung hinzu, so erscheint die Flüssigkeit oberhalb des nach dem Aufhören des Kochens abgesetzten Kupferoxyduls bläulich. — Strengen Anforderungen an die Genauigkeit des Resultates entspricht dieser Versuch zwar nicht, aber zu vielen praktischen Zwecken ist er doch

anwendbar, und kann durch geringe Modification auch ausgedehnt werden auf quantitative Bestimmung des Rohrzuckers und der Stärke: beide Stoffe brauchen nämlich zuvor nur auf geeignete Weise mittelst einer Säure in Fruchtzucker, resp. Traubenzucker verwandelt zu sein. Soll z. B. der Gehalt an Rohrzucker in einem Rübensafte bestimmt werden, so vermischt man 100 Cubikcentimeter Saft mit 50 Tropfen Schwefelsäure (aus 1 Theil concentrirter Schwefelsäure und 5 Theilen Wasser bereitet), erwärmt das Gemisch 1—2 Stunden lang im Wasserbade, setzt nach dem Erkalten soviel Wasser zu, daß es genau wieder den Raum von 100 Cubikcentimetern einnimmt, und verfährt dann damit wie oben beschrieben ist. Dabei ist zu beachten, daß 200 Cubikcentimeter der titrirten Kupferlösung nicht 1 Gramm Rohrzucker, sondern nur 0,95 Gramm entsprechen. — Stärke erfordert viel länger fortgesetztes Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure, nämlich bei etwa 1 Procent Schwefelsäuregehalt des Gemisches ein 6 bis 10 Stunden lang dauerndes Kochen, um hinreichend vorbereitet, d. h. vollständig in Traubenzucker verwandelt zu sein. — Nach ganz denselben Principien verfährt man auch bei der Bestimmung des gleich näher zu besprechenden Milchzuckers. Handelt es sich darum, die Menge dieses Zuckers in der Milch zu bestimmen, so wird aus der letzteren, nachdem sie angemessen verdünnt war, zuerst durch Zusatz von Essigsäure und Einleiten von Kohlensäure das Albumin gefällt, und die geklärte und filtrirte Flüssigkeit auf die angeführte Weise mit Fehling'scher Lösung behandelt. Nimmt man von dieser Lösung 20 Cubikcentimeter, so erfordert das darin enthaltene Kupferoxyd zur Reduction 0,134 Gramm Milchzucker.

Der Milchzucker, $C_{12} H_{22} O_{11} + H_2 O$.

§. 175. Der Milchzucker ist bis jetzt nur im thierischen Körper mit Sicherheit nachgewiesen, und zwar findet er sich hauptsächlich in der Milch. Besonders reich daran ist die Milch der pflanzenfressenden Säugethiere; aber auch in der Milch der Fleischfresser ist er stets enthalten, freilich nach reiner Fleischnahrung noch nicht 0,5 Procent betragend. Der Milchzuckergehalt der Kuhmilch beträgt 3,25 bis 4,5 Procent; in der Ziegen- und Schafmilch ist ungefähr eben so viel enthalten; in der Eselinnenmilch 4,5 bis 5,5; am reichsten daran ist die Stutenmilch, wo seine Menge bis gegen 9 Procent steigt. Die Frauenmilch enthält 4,5 bis 6 Procent.

Ob außer der Milch auch andere thierische Flüssigkeiten Milchzucker enthalten, hat noch nicht genau festgestellt werden können. Man will ihn u. a. in den Eiern der Vögel gefunden haben; er kann jedoch hierbei mit Traubenzucker verwechselt worden sein. In dem Blute säugender Thiere hat man ihn vergebens gesucht. Deshalb kann er jedoch im Blute gebildet werden, wegen der continuirlichen Absonderung der Brustdrüsen aber seine Menge im Blute sich dauernd so vermindern, daß die analytischen Hülfsmittel bei Weitem nicht ausreichen, ihn im Blute zu ent-

decken. Der Herd seiner Entstehung ist aber aller Wahrscheinlichkeit nach in der Brustdrüse zu suchen, wenn auch bis jetzt noch nicht hat festgestellt werden können, ob er aus Traubenzucker oder aus welchem anderen Material gebildet wird. — Ob der Gehalt der Milch an Milchzucker bei einem und demselben Thiere von der Art der Nahrung abhängig sei, weiß man nicht, außer daß bei Fleischfressern derselbe sich allerdings nach Pflanzenkost sogleich beträchtlich vermehrt.

Die Darstellung des Milchzuckers beschränkt sich fast nur auf die zu medicinischem Gebrauche bestimmten Quantitäten. Sie geschieht ganz einfach, indem man die Molken der Milch, aus welcher Fett und Caseïn abgeschieden sind, bis zur dünnen Syrupsconsistenz abdampft und die harten halbdurchsichtigen Krystallkrusten, welche sich nach einiger Zeit abscheiden, umkrystallisirt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren der mit thierischer Kohle gereinigten Lösung erhält man ihn zuletzt vollkommen rein.

Eigenschaften. Der käufliche Milchzucker erscheint in weißen, harten, cylindrisch geformten derben Massen, welche auf dem Bruche ein strahlig krystallinisches Gefüge darbieten, an der Oberfläche etwas deutlicher die Krystallisation erkennen lassen. Letztere ist die rhombische, jedoch nehmen einzelne Krystalle häufig einen prismatischen Habitus an (vierseitige Prismen in vierseitige Pyramiden sich endigend). Sein spec. Gewicht ist = 1,534. Zur Auflösung erfordert er 5 bis 6 Theile kaltes Wasser, von kochendem sein $2^1/_2$faches Gewicht; er läßt sich jedoch bei Siedehitze über den diesem Löslichkeitsverhältnisse entsprechenden Concentrationsgrad abdampfen, und erst nach längerer Zeit scheiden sich aus der so übersättigten kalten Lösung Krystalle ab. In Aether und kaltem Alkohol ist er unlöslich, auch in heißem Alkohol schwer löslich. Was von dem Geschmack des festen Traubenzuckers im Vergleich mit der Auflösung gesagt wurde, gilt noch viel mehr vom Milchzucker: wegen der Langsamkeit, womit sich die concentrirte Lösung bildet, wenn krystallisirter Milchzucker mit Wasser in Berührung kommt, ist der Geschmack des festen Zuckers sehr wenig süß, derjenige der Auflösung jedoch so deutlich, daß er sich in der Milch verräth, und diese je nach ihrem Gehalte an Milchzucker mehr oder weniger süß schmeckt, Stutenmilch also z. B. viel süßer erscheint als Kuhmilch. — Die wässerige Lösung des Milchzuckers lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab. Bis 100° erwärmt verliert der Milchzucker kein Wasser und erleidet auch keine sonstige Veränderung; bei 130° schmilzt er und verliert dabei 1 Molekül Wasser. Im geschmolzenen Zustande ist er farblos, durchsichtig und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Ueber 130° erhitzt erleidet er neben fernerem Wasserverlust und unter erst gelber dann brauner Färbung eine Zersetzung und geht bei etwa 150° in eine karamelartige Substanz über. Bei trockner Destillation giebt er dieselben Produkte wie die übrigen Zuckerarten.

Seinem chemischen Verhalten nach steht der Milchzucker dem Traubenzucker nahe, unterscheidet sich von demselben aber doch in einigen Beziehungen wesentlich: zunächst in seinem Verhalten zu oxydirenden Agentien, wobei er Schleimsäure bildet, während aus dem Traubenzucker unter

gleichen Umständen Zuckersäure entsteht; ferner verlangen 180 Theile Milchzucker, um aus einer alkalischen Kupferlösung die möglichst größte Menge Kupferoxydul abzuscheiden, nur 298 Theile Kupferoxyd, während Traubenzucker 397 Theile verlangt. Der Grund dieser Verschiedenheit beider Zuckerarten ist noch nicht aufgeklärt, ist aber unzweifelhaft in einer verschiedenen Constitution der beiden Kohlehydrate zu suchen. Bei mehrfachen Ermittelungen, welche Schulze über die Ausbeute an Schleimsäure aus einem gegebenen Quantum Milchzucker anstellte, konnte er nicht mehr als $^3/_5$ derjenigen Schleimsäuremenge erhalten, welche resultiren würde, wenn der Milchzucker diese Umwandlung vollständig erführe. Beim Erwärmen von Milchzucker mit einer alkalischen Kupferlösung bilden sich zwei Säuren, die Galactinsäure und Protolactinsäure, letztere, wenn Milchzucker im Ueberschuß vorhanden war. — Der Milchzucker absorbirt reichlich Salzsäuregas, und bildet damit eine graue Masse, aus welcher durch Schwefelsäure das Gas wieder ausgetrieben wird. — Durch concentrirte Säuren oder länger dauernde Einwirkung verdünnter Säuren werden aus dem Milchzucker humusartige Produkte gebildet. Ein Gemisch von Schwefelsäure und starker Salpetersäure verwandelt den Milchzucker in eine leicht explodirbare Nitroverbindung, welche aus der weingeistigen Lösung umkrystallisirt werden kann. — Läßt man verdünnte Säuren in der Wärme kürzere Zeit auf Milchzucker einwirken, so bildet sich neben Traubenzucker eine andere Zuckerart, die Lactose, $C_6 H_{12} O_6$. Dieselbe erscheint in mikroskopischen, zu Warzen vereinigten, leicht löslichen Krystallen. Sie ist gährungsfähig, während die Milchzuckerlösung direct nicht in Gährung versetzt werden kann; sie unterscheidet sich vom Traubenzucker u. a. dadurch, daß ihre Lösung den polarisirten Lichtstrahl stärker nach rechts ablenkt als eine Traubenzuckerlösung von gleicher Concentration. Durch Gährung des Milchzuckers der Stutenmilch entsteht das seit einiger Zeit als Arzneimittel angewandte, Kumys benannte Getränk, aus dem durch Destillation eine branntweinartige Flüssigkeit, Araca oder Arsa erhalten werden kann. — Sehr leicht geht der Milchzucker in Milchsäure über, wenn er den der Milchsäuregährung entsprechenden Bedingungen unterworfen wird. Dies ist z. B. im Magen der Fall, und wird daher nach dem Genusse von Milch der in dieser enthaltene Zucker zum größeren oder geringeren Theile zu Milchsäure umgewandelt, ehe er in die Circulation übergeht. Die im Magen stattfindende Gerinnung der Milch ist aber nicht von der vorausgegangenen Ueberführung des Milchzuckers in Milchsäure herzuleiten, beruht vielmehr auf einem selbstständigen Vorgange, welcher, wenn er außerhalb des Organismus durch Lab bewirkt wird, so geschehen kann, daß die Milch dabei ihre ursprüngliche schwach alkalische Beschaffenheit behält.

Andere Zuckerarten.

§. 176. Außer den bisher abgehandelten Zuckerarten giebt es noch verschiedene andere zuckerartige Kohlehydrate, die eine geringere Bedeutung und ein beschränkteres Vorkommen haben. Die bekanntesten von diesen sind:

Das Sorbin, $C_6 H_{12} O_6$; es ist nach Sorbus aucuparia benannt, weil es in dem Vogelbeersafte vorkommt; Pelouze entdeckte es in einem solchen Safte, welcher durch alkoholische Gährung seinen Traubenzucker verloren und 14 Monate lang unter Schimmelbildung gestanden hatte: die aus der Flüssigkeit abgeschiedenen braunen Krystalle erschienen nach der Behandlung mit Thierkohle farblos, hart und eben so süß wie Rohrzucker, in der Hälfte ihres Gewichtes Wasser, sehr wenig in Alkohol löslich. Das spec. Gewicht ist = 1,654. Die wässerige Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links ab; die concentrirte Lösung hat Syrupsconsistenz. Beim Erhitzen schmelzen die Krystalle ohne Zersetzung und ohne Wasserverlust; stärker erhitzt zersetzt es sich unter Verbreitung von Karamelgeruch, ähnlich gewöhnlichem Zucker. Mit Kochsalz bildet das Sorbin eine in Würfeln krystallisirbare Verbindung. Von concentrirter Schwefelsäure wird es bräunlich gelb gefärbt; beim Erhitzen schwärzt sich das Gemisch. Mit Salpetersäure giebt es Oxalsäure, Weinsäure, Traubensäure und Aposorbinsäure. Gegen Alkalien und alkalische Erden verhält es sich ähnlich wie Traubenzucker; alkalische Kupferlösung wird schon in der Kälte dadurch reducirt. — Die Hauptverschiedenheit im chemischen Verhalten des Sorbins gegen Traubenzucker und Fruchtzucker liegt darin, daß es der alkoholischen Gährung nicht fähig ist; auch durch Behandlung mit verdünnten Säuren wird es nicht gährungsfähig.

Der Inosit, $C_6 H_{12} O_6 + 2 H_2 O$, ist zuerst in der Flüssigkeit des Muskelfleisches, besonders des Herzmuskels, sodann im Lungengewebe, in den Nieren, der Milz, der Leber aufgefunden worden; außerdem findet er sich sehr verbreitet im Pflanzenreiche. Vohl fand ihn zuerst in den unreifen Früchten von Phaseolus vulgaris, und nannte ihn daher Phaseomannit; überhaupt findet er sich in den meisten Leguminosen, ferner in Taraxacum officinale, in den Sprossen der Kartoffeln, in einigen Pilzen, in den Blättern von Fraxinus excelsior und ziemlich viel im Safte der Weintrauben. Aus dem Traubensafte erhält man den Inosit, indem man den bis auf die Hälfte concentrirten Saft mit Barythydrat versetzt und das Filtrat mit Bleizucker fällt. Die von dem Bleiniederschlage getrennte Flüssigkeit wird zur Trockne verdampft, der Rückstand wiederholt mit absolutem Alkohol ausgekocht, dann in heißem Wasser gelöst, mit Bleiessig gefällt und der so erhaltene Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus grünen Bohnen erhält man ihn, indem man ein syrupdickes wässeriges Extract derselben bis zur Trübung mit Weingeist versetzt, worauf der Inosit herauskrystallisirt. Aus der Fleischflüssigkeit stellt man ihn dar, indem man dieselbe, d. i. den kalt bereiteten wässerigen Auszug zerhackten Fleisches oder Lungen-

gewebes, aufkocht, aus der vom geronnenen Eiweiß abfiltrirten Flüssigkeit durch Barytwasser die Phosphorsäure fällt, und das Filtrat im Wasserbade zur Syrupsconsistenz verdampft; nachdem das Kreatin auskrystallisirt ist, befreit man die Mutterlauge durch Schwefelsäure vom Baryt, dampft sie wieder ab, schüttelt den Rückstand mit Aether, vermischt die vom Aether befreite wässerige Lösung mit starkem Alkohol, wodurch zuerst schwefelsaure Salze gefällt werden; bei fernerem Zusatz von Alkohol scheidet sich Inosit ab, welcher aus der wässerigen Lösung leicht umkrystallisirt wird. Die Krystalle sind gewöhnlich blumenkohlartig gruppirt, man erhält jedoch auch zuweilen einzelne isolirte Krystalle von mehreren Linien Länge; sie sind in 6,5 Theilen kalten Wassers, nicht in Aether löslich, in Weingeist um so schwerer löslich, je alkoholreicher er ist; an der Luft werden sie unter Wasserverlust undurchsichtig; bei 100° verlieren sie alles Krystallwasser; bei 210° schmilzt der Inosit und erstarrt je nach der Schnelligkeit des Erkaltens krystallinisch oder amorph. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt er sich erst bei 100° braun; durch Kochen mit verdünnten Säuren wird er nicht verändert, giebt mit Salpetersäure nur, wenn sie ziemlich concentrirt ist, Oxalsäure; charakteristisch ist sein Verhalten gegen Salpetersäure aber dadurch, daß er mit derselben fast bis zur Trockne eingedampft, dann mit Ammoniak und Chlorcalcium übergossen, sich lebhaft rosenroth färbt. Mit verdünnten wässerigen Alkalien gekocht, wird er nicht verändert, und wird sogar beim Kochen mit ziemlich starker Kalilauge nicht gefärbt. Dieser Beständigkeit gegen Alkalien entsprechend scheidet die alkalische Lösung auch selbst in der Siedehitze aus Kupferoxydsalzen kein Kupferoxydul ab; der grünlich graue Niederschlag, welcher eine alkalische Inositlösung mit schwefelsaurem Kupfer bildet, ist in überschüssigem Kali löslich. Mit Bleiessig giebt der Inosit einen Niederschlag von, wie es scheint, nicht constanter Zusammensetzung. Bemerkenswerth ist noch, daß der Inosit zu den süßschmeckenden Kohlehydraten gehört, welche durch Hefe nicht in Gährung versetzt werden können; in Berührung mit faulender eiweißartiger Substanz zersetzt er sich aber, indem Milchsäure, Propionsäure und Buttersäure entstehen.

Die Mykose, $C_{12} H_{22} O_{11} + 2 H_2 O$, wurde von Wiggers als besondere Zuckerart im Mutterkorn erkannt, und von Liebig und Pelouze für Mannit erklärt, bis Mitscherlich sie von diesem unterschied und Mykose benannte. Außer in dem Mutterkorn findet sie sich in verschiedenen Pilzen, sowie in der Trefala, Concretionen, welche durch ein die Zweige einer Echinops-Art verzehrendes Insect gebildet werden (daher der Name Trefalose). Behufs der Darstellung wird der wässerige Auszug des pulverisirten Mutterkorns mit Bleiessig gefällt, das Filtrat bis zur Syrupdicke abgedampft und längere Zeit stehen gelassen, die dann ausgeschiedenen Krystalle mit Alkohol abgespült und durch Umkrystallisiren gereinigt. Die Mykose bildet rhombische Krystalle, die bei 200° schmelzen und bei 130° 2 Moleküle Wasser abgeben, der Rückstand schmilzt bei 210° und bräunt sich dann unter Entwickelung von Karamelgeruch. Die Substanz schmeckt süß, ist in Wasser und siedendem Alkohol leicht löslich; die Lösung wird durch Baryt- und Kalkwasser nicht gefällt.

Gegen Salpetersäure und alkalische Kupferlösung verhält sich der Zucker wie Rohrzucker; durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird er in Traubenzucker verwandelt. Die Lösung dreht die Polarisationsebene nach rechts.

Melezitose, Lärchenzucker, $C_{12} H_{22} O_{11} + H_2 O$, findet sich in der Manna von Briançon, einem Ausfluß von Larix europaea, aus welcher sie durch siedenden Alkohol ausgezogen werden kann. Sie bildet kleine glänzende Krystalle, die sich leicht in Wasser lösen; schmilzt bei 140° und zersetzt sich bei 200°; sie polarisirt rechts stärker als Rohrzucker. Mit verdünnter Schwefelsäure giebt sie Traubenzucker, reducirt alkalische Kupferlösung kaum und kann durch Hefe nur langsam in Gährung versetzt werden.

Melitose, $C_{12} H_{22} O_{11} + 3 H_2 O$, findet sich in der australischen Manna von verschiedenen Eucalyptus-Arten. Sie krystallisirt aus dem wässerigen Auszuge dieser Manna in feinen verfilzten Nadeln; ihre Lösung schmeckt schwach süß, dreht die Polarisationsebene stärker als eine gleich concentrirte Rohrzuckerlösung nach rechts; bei 100° erweicht die Melitose unter Verlust von 2 Molekülen Wasser, bei 130° das dritte Molekül; stärker erhitzt färbt sie sich gelb und entwickelt Karamelgeruch; in alkalischer Lösung mit Kupfersalzen erwärmt scheidet sie kein Kupferoxydul ab, zeigt aber diese Reaction, nachdem sie mit wässerigen Säuren digerirt war. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren oder in Berührung mit Hefe zerfällt sie in Traubenzucker und einen neuen nicht gährungsfähigen Zucker, das Eucalyn, $C_6 H_{12} O_6$; dies zersetzt sich leicht unter dem Einfluß von Alkalien und höherer Temperatur; scheidet aus alkalischer Kupferlösung Kupferoxydul ab; die Lösung lenkt die Polarisationsebene rechts ab, abgedampft giebt sie einen nicht krystallisirenden Syrup.

Die Synanthrose, $C_{12} H_{22} O_{11}$, wurde 1870 von Popp in den Knollen verschiedener Compositeen nachgewiesen, in denen sie sich neben Inulin findet. Am zweckmäßigsten wird sie dargestellt aus den Knollen von Dahlia variabilis oder Helianthus tuberosus. Der ausgepreßte Saft wird mit Bleiessig gefällt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt, mit kohlensaurem Magnesium neutralisirt, zur Extractconsistenz verdampft und mit Alkohol so lange behandelt, bis der Rückstand optisch unwirksam ist. Um die erhaltene Masse von den letzten Spuren von Inulin zu befreien, wird sie in möglichst wenig warmem Alkohol gelöst, die Lösung zur Entfärbung mit Thierkohle behandelt, und dann in ätherhaltigen absoluten Alkohol gegossen. Dabei wird die Synanthrose als weiße, amorphe Masse gefällt. Sie krystallisirt nicht, zerfließt an der Luft sehr leicht, und löst sich leicht in verdünntem Alkohol und Wasser, nicht in Aether, und schwer in absolutem Alkohol. Durch verdünnte Säuren wird sie in ein Gemisch von Dextrose und Levulose verwandelt, welches noch einmal so stark polarisirend wirkt als Invertzucker. Sie ist nicht gährungsfähig und reducirt auch alkalische Kupferlösung nicht.

Neunte Gruppe.

Cyanverbindungen.

§. 177. Das Cyan sowie seine Wasserstoffverbindung, die Blausäure, wurden schon im ersten Bande (pag. 298) besprochen, auch wurden dort die Gründe angeführt, weshalb diese beiden organischen Verbindungen ihre Stelle unter den unorganischen fanden. Hier haben wir uns mit den übrigen Verbindungen des Cyans zu beschäftigen, von denen im Ganzen nur wenige geeignet sind, unser Interesse in Anspruch zu nehmen; es können dies nur diejenigen sein, die sich in der Natur fertig gebildet vorfinden, oder die durch ihre Zersetzungsprodukte sowie durch ihre praktische Anwendung von Bedeutung sind. — Von den Verbindungen des Cyans mit Alkoholradicalen, den sogenannten Nitrilen, wurden schon früher einige erwähnt.

Die Cyansäure, $CN.OH$, erhält man isolirt, indem man die mit ihr gleich zusammengesetzte, aber die dreifache Zahl von Elementaratomen zu einem Molekül vereinigt enthaltende Cyanursäure so destillirt, daß die aus der Retorte austretenden Dämpfe sich in einer durch Eis gekühlten Vorlage verdichten; auch entsteht sie beim Erhitzen von Harnstoff mit Phosphorsäure-Anhydrid. Ihre Salze mit Alkalimetallen bilden sich beim Erhitzen der betreffenden Cyanmetalle an der Luft oder besser mit Bleioxyd oder anderen leicht reducirbaren Metalloxyden. Versucht man, die Cyansäure aus ihren Salzen durch eine stärkere wässerige Säure frei zu machen, so zerfällt sie unter Aufnahme von Wasser in Kohlensäure und Ammoniak: $CN\,OH + H_2\,O = CO_2 + NH_3$. Auch durch wasserfreie Säuren läßt sie sich nicht isoliren: wasserfreie Salzsäure, deren Dampf man über cyansaures Silber leitet, giebt mit der frei gemachten Cyansäure sofort eine neue Verbindung, welche mit Wasser sich zu Salmiak und Kohlensäure umsetzt. Die aus Cyanursäure oder durch Destillation von Harnstoff mit Phosphorsäure-Anhydrid dargestellte Cyansäure ist eine höchst unbeständige, farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, deren Dampf die Augen heftig afficirt und welche in flüssiger Form auf der Haut schmerzhafte Entzündung hervorruft. Sehr bald, nachdem sie aus der Kältemischung, in welcher sie verdichtet wurde, herausgenommen ist, trübt sie sich unter Erwärmung, geräth ins Kochen und verwandelt sich in das weiße, in Wasser unlösliche polymere Cyamelid, welches beim Erhitzen wieder Cyansäure giebt. In wasserfreiem Aether gelöst, hält sich die Cyansäure längere Zeit unverändert; kommt sie mit Wasser in Berührung, so findet sofort die Zersetzung in Kohlensäure und Ammoniak statt. — Das cyansaure Kalium, $CN.OK$, entsteht, wenn ein Gemisch von 8 Theilen entwässertem Blutlaugensalz und 3 Theilen Pottasche zum Schmelzen erhitzt und in die noch flüssige Masse allmälig 15 Theile

Mennige eingetragen werden. Hat das reducirte Blei sich zu Boden gesetzt, so wird die Salzmasse abgegossen und das cyansaure Kalium mit Alkohol ausgezogen. Es bildet blättrige, in Wasser leicht lösliche Krystalle, die sich mit diesem rasch in kohlensaures Kalium und Ammoniak zersetzen. — Das cyansaure Ammonium, $CN . ONH_4$, welches man rein darstellen kann durch Einleiten von Ammoniakdämpfen in die Aetherlösung der Säure und dessen wässerige Lösung man erhält, wenn man die Lösung des cyansauren Kaliums mit schwefelsaurem Ammonium versetzt, hat dadurch eine große Celebrität erlangt, daß seine auf bloßer Umlagerung der Atome beruhende und einfach durch Abdampfen der Lösung bewirkte Umwandlung in Harnstoff, welche Wöhler 1821 nachwies, das erste Beispiel der künstlichen Darstellung einer bis dahin nur als Produkt des Lebensprocesses bekannt gewesenen organischen Verbindung war.

§. 178. Sulfocyansäure, Rhodanwasserstoffsäure, CN.SH. Die Cyanverbindungen der Alkalimetalle vereinigen sich mit Schwefel direct zu den Salzen dieser Säure, die man im freien Zustande durch Zersetzung ihres Kaliumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure erhält. Sie bildet ein farbloses, bei — 12,5^0 erstarrendes Oel, welches sich in jedem Verhältniß mit Wasser mischt. Die Lösung dieser Säure sowie ihrer Salze ist dadurch besonders ausgezeichnet, daß sie mit Eisenoxydsalzen eine intensiv blutrothe Färbung giebt, die selbst bei außerordentlicher Verdünnung noch deutlich wahrnehmbar ist, so daß sie als empfindliches Reagens auf Eisenverbindungen Anwendung findet. Im wasserfreien Zustande und durch Einwirkung concentrirter Säuren zerfällt sie in Blausäure und Persulfocyansäure (Xanthanwasserstoffsäure) $(CN)^2H_2 S_3$. — Das Kalium- und Ammoniumsalz dieser einbasischen Säure wurde bereits im I. Bande erwähnt. Das Rhodanquecksilber $(CNS)^2 Hg$, verdient Erwähnung wegen der beim Verbrennen stattfindenden bedeutenden Volumsvergrößerung, die zum Entstehen der sogenannten Pharaoschlangen Veranlassung giebt.

Die Aether der Sulfocyansäure bilden die Gruppe der Senföle, unter denen besonders das Allyl-Senföl, Rhodanallyl, $CSN.C_3 H_5$, bekannt ist. Es ist dies das scharfe ätherische Oel, welches man erhält, wenn man zerstoßenen, durch Pressen von Fett möglichst befreiten und darauf mit Wasser in Berührung gewesenen schwarzen Senf destillirt. In den Senfsamen ist nämlich das Kaliumsalz der Myronsäure enthalten. Die Auflösung dieses Salzes oder der freien Myronsäure erleidet unter dem Einflusse eines im Senf zugleich vorhandenen eiweißartigen Körpers, des Myrosins, eine solche Zersetzung, daß sich Senföl als Zersetzungsprodukt bildet. Sehr interessant ist die künstliche Darstellung des Rhodanallyls aus anderen Allylverbindungen, z. B. aus dem durch Einwirkung von Jodphosphor auf Glycerin sich bildenden Jodallyl, welches mit alkoholischer Rhodankaliumlösung destillirt Senföl bildet; ferner aus dem Schwefelallyl, dessen concentrirte alkoholische Lösung mit einer alkoholischen Quecksilberchloridlösung einen Niederschlag von Schwefelquecksilber-Schwefelallyl und Chlorquecksilber-Chlorallyl bildet; wird derselbe

mit überschüssigem trockenem Rhodankalium gemengt, bis gegen 130° erhitzt, so destillirt Senföl mit Knoblauchöl gemengt über. Das Rhodanallyl ist eine farblose, scharf riechende und schmeckende, überhaupt die Schleimhautorgane, auch die Oberhaut des Körpers stark reizende Flüssigkeit, schwerer als Wasser und in demselben fast unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich; siedet bei 148°. Auf die Haut gebracht, zieht es schnell Blasen.

Die der Cyansäure polymere Cyanursäure, $C_3 N_3 H_3 O_3 + 2H_2 O$, bildet sich bei der Zersetzung des festen Chlorcyans mit Wasser, ferner bei der trockenen Destillation der Harnsäure, desgleichen beim Erhitzen des Harnstoffs. Am besten stellt man sie dar, indem man über geschmolzenen Harnstoff bei 140° Chlorgas leitet und den dabei gebildeten Salmiak mit kaltem Wasser auszieht. Sie krystallisirt aus wässeriger Lösung in farb- und geruchlosen rhombischen Prismen, schmeckt schwach sauer und röthet Lakmus, löst sich in 40 Theilen kaltem, leichter in heißem Wasser und in Alkohol. Aus der Lösung in heißer Schwefelsäure krystallisirt sie beim Erkalten ohne das Krystallwasser. Sie ist dreibasisch und bildet drei Reihen von Salzen. Charakteristisch ist der violette krystallinische Niederschlag, den sie in ammoniakalischer Kupferlösung hervorbringt.

Die ebenfalls polymere Knallsäure, $C_2 N_2 H_2 O_2$, ist bis jetzt noch nicht im isolirten Zustande bekannt. Von ihren Salzen verdient das Knallquecksilber, $C_2 N_2 O_2 Hg + H_2 O$, in so fern Erwähnung, als es zum Füllen der Zündhütchen benutzt wird. Man erhält es, indem man 1 Theil Quecksilber in 12 Theilen warmer Salpetersäure von 1,35 spec. Gew. löst und allmälig 11 Theile Alkohol von 90° Tralles hinzufügt. Es bildet weiße, seidenglänzende Nadeln, ist in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leicht löslich. Beim Erhitzen sowie durch Stoß explodirt es mit starkem Knall. Auf ähnliche Weise wird das Knallsilber dargestellt, welches dieselben Eigenschaften zeigt. — Wird Knallquecksilber mit Chlor- oder Jodalkalien gekocht, so bildet sich neben Chlor- resp. Jodquecksilber, Ammoniak und Kohlensäure die Fulminursäure (Isocyanursäure), $C_3 N_3 H_3 O_3$, die man durch Zersetzung ihres Bleisalzes mittelst Schwefelwasserstoff im freien Zustande erhalten kann. Sie selbst sowie ihre Salze verpuffen beim Erhitzen.

§. 179. Unter den Verbindungen des Cyans mit Metallen verdienen besonders einige Doppelsalze Beachtung. Es sind dies vor allem Verbindungen von Eisencyanür und Eisencyanid mit Cyankalium.

Kaliumeisencyanür, Ferrocyankalium, gelbes Blutlaugensalz, $Fe(CN)^2 + 4K CN + 3H_2 O$. Den letzten Namen verdankt es der hauptsächlich zu seiner Darstellung angewandten Methode, die in Folgendem besteht: Thierische, also stickstoffhaltige, Stoffe, wie Leder, Harn, getrocknetes Blut ꝛc. werden mit Eisen oder Hammerschlag, oft auch noch mit Pottasche verkohlt. Durch die Kohle wird das Kalium der Pottasche reducirt und bildet mit dem außerdem gebildeten Cyan Cyankalium. Wird die Masse nach dem Erkalten mit Wasser behandelt, so verbindet sich das Cyankalium mit dem vorhandenen Eisen zu Ferro-

cyankalium. Dasselbe bildet große, gelbe quadratische Säulen und Tafeln, ist in 3—4 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur, leichter noch in heißem Wasser löslich. Bei 100° verliert es sein Krystallwasser und wird weiß; bei stärkerem Erhitzen zerfällt es endlich in Cyankalium, Stickstoff und Kohlenstoffeisen. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt es in Kohlenoxyd, indem sich schwefelsaure Salze von Kalium, Eisen und Ammonium bilden; durch verdünnte Schwefelsäure wird Blausäure daraus frei gemacht (s. deren Darstellung, Bd. I). Das Eisen findet sich hier so fest gebunden, daß es durch die gewöhnlichen Fällungsmittel nicht daraus abgeschieden werden kann.

Kaliumeisencyanid, Ferridcyankalium, rothes Blutlaugensalz, $Fe(CN)^3 + 3KCN$, wird aus dem gelben Blutlaugensalze erhalten, indem man in die Lösung desselben so lange Chlor leitet, bis die Flüssigkeit mit Eisenchloridlösung keinen blauen Niederschlag mehr giebt. Es bildet glänzende, rothe, durchsichtige rhombische Krystalle und ist in Wasser leicht löslich. — Diese beiden Salze sind besonders wichtig als Reagentien auf Eisenverbindungen; während das rothe Blutlaugensalz mit Eisenoxydulsalzen einen blauen Niederschlag giebt, entsteht ein solcher durch gelbes Blutlaugensalz in Eisenoxydsalzlösungen. Die so entstandenen Niederschläge sind beliebte Farben, die unter dem Namen Berliner Blau und Turnbull's Blau allbekannt sind.

Zehnte Gruppe.

Derivate der Kohlensäure.

§. 180. Der Kohlensäure selbst, sowie allen ihren Derivaten, liegt das zweiwerthige Radikal Carbonyl (Kohlenoxyd), CO, zu Grunde; es ist also die im freien Zustande nicht bekannte Kohlensäure die Hydroxydverbindung des Carbonyls, $CO(OH)^2$, das Kohlensäure-Anhydrid das Oxyd dieses Radikals, CO O. Das Kohlenoxyd sowie die Kohlensäure fanden ihre Stelle bereits im ersten Bande; ihre Derivate aber gehören in die organische Chemie.

Carbonylchlorür, Chlorkohlenoxyd, Phosgengas, $CO Cl_2$, bildet sich durch directes Zusammentreten gleicher Raumtheile Chlor und Kohlenoxyd, indem man das Gasgemenge kurze Zeit dem directen Sonnenlichte oder mehrere Stunden dem diffusen Tageslichte aussetzt. Man bereitet es gewöhnlich, indem man 20 Theile Chloroform mit 50 Theilen saurem chromsaurem Kalium und 400 Theilen Schwefelsäure am Rückflußkühler erhitzt. Es ist eine schon bei + 8° siedende, farblose, erstickend riechende Flüssigkeit von 1,432 spec. Gew. bei 0°. Mit Wasser zerfällt es in Salzsäure und Kohlensäure, mit Alkoholen giebt es Salzsäure und die Aether einer im freien Zustande nicht bekannten Chlorkohlensäure, CO Cl . OH.

Kohlenoxysulfid, Carbonylsulfür, COS, findet sich in einigen kohlensäurereichen Schwefelquellen und bildet sich u. a. wenn Kohlenoxyd und Schwefeldampf durch glühende Röhren geleitet werden. Zu seiner Darstellung wird Rhodankalium mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt. Es ist ein farbloses, eigenthümlich riechendes Gas von 2,08 spec. Gew. Es ist leicht entzündlich und löst sich in dem gleichen Raumtheile Wasser; diese Lösung entwickelt aber bald Schwefelwasserstoff. Es ist wahrscheinlich, daß dieses Gas sich häufig unter Fäulnißgasen findet, seiner leichten Zersetzbarkeit wegen aber leicht übersehen wird.

Die Carbaminsäure, $CH_3NO_2 = CO{<}^{NH_2}_{OH}$, kann im freien Zustande nicht erhalten werden. Kommen trockenes Ammoniak- und Kohlensäuregas bei Gegenwart von absolutem Alkohol zusammen, so entsteht das carbaminsaure Ammonium, $CONH_2 . ONH_4$, das sogenannte wasserfreie kohlensaure Ammoniak, ein weißes, lockeres Pulver, das sich schon bei 60° sublimiren läßt, und mit Wasser schnell kohlensaures Ammonium giebt. Die Aether dieser Säure, die sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Aether der Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur bilden, werden als Urethane bezeichnet.

§. 181. Carbamid, Harnstoff, $CH_4N_2O = CO{<}^{NH_2}_{NH_2}$. Derselbe findet sich im Harn des Menschen, überhaupt aller Säugethiere und Vögel, sowie in sehr vielen thierischen Flüssigkeiten. Man erhält ihn aus dem Harn, indem man denselben im Wasserbade concentrirt und mit Salpetersäure versetzt; es scheiden sich dunkle krystallinische Massen ab, dieselben werden durch Umkrystallisiren gereinigt und mit kohlensaurem Baryum zersetzt; der Rückstand wird verdampft und mit Alkohol extrahirt. Gewöhnlich wird der Harnstoff künstlich dargestellt nach der schon §. 173 erwähnten Methode, indem man die auf die dort angegebene Weise erhaltene Lösung von cyansaurem Kalium mit 8 Theilen schwefelsaurem Ammonium versetzt, zur Trockne verdampft und mit Alkohol auszieht. Der Harnstoff bildet farblose Nadeln oder lange gestreifte Prismen, ist geruchlos, schmeckt bitterlich kühlend, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Aether, schmilzt bei 130°; weiter erhitzt zerfällt er unter Entwickelung von Ammoniak in Cyanursäure ꝛc. Mit Wasser bei 100° in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure oder Alkalien zerfällt er in Kohlensäure und Ammoniak. Dieselbe Zersetzung erleidet er auch beim Faulen des Harns, woraus sich u. a. der Ammoniakgeruch in den Ställen erklärt.

Der Harnstoff hat eine hohe physiologische Bedeutung für den thierischen Körper. Er ist das Endprodukt der Zersetzungen, welche die im Körper verbrauchten stickstoffhaltigen Verbindungen erfahren, weshalb die Menge des ausgeschiedenen Harnstoffs in einem bestimmten Verhältnisse steht zu der Menge der im Körper umgesetzten Stoffe, so daß die Menge desselben also eine größere ist bei angestrengter Arbeit als im Ruhezustande. Normaler Menschenharn enthält 2,5—3,2 Procent Harnstoff; ein gesunder Mann scheidet in 24 Stunden 22—36 Gramm aus.

Der Harn der Tiger und Bären ist oft so reich an Harnstoff, daß schon durch Zusatz von Salpetersäure zu dem nicht concentrirten Harn die Ausscheidung von Krystallen des salpetersauren Harnstoffs erfolgt. Der Harn der Vögel enthält weniger Harnstoff als der der Säugethiere, dagegen mehr Harnsäure.

Der Harnstoff verbindet sich mit Säuren, Basen und Salzen zu gut krystallisirenden Verbindungen. Beachtenswerth ist seine Verbindung mit Quecksilberoxyd, welche wegen ihrer Unlöslichkeit zur quantitativen Bestimmung des Harnstoffs benutzt wird. Dadurch, daß ein, zwei oder drei Wasserstoffatome im Harnstoff durch Alkohol- oder Säureradikale vertreten werden, entstehen zusammengesetzte Harnstoffe, von denen man eine große Menge kennt.

§. 182. Harnsäure, $C_5 H_4 N_4 O_3$. Sie findet sich sehr verbreitet, entweder frei oder gebunden im Harn des Menschen, der fleischfressenden Säugethiere, dem Harne von Vögeln, Amphibien und Insekten (der oft fast ganz aus harnsaurem Ammonium besteht), im Guano, in den Harnsedimenten und Gichtknoten, in geringer Menge auch im Blute und im Muskelsafte. Zu ihrer Darstellung kocht man Schlangenexcremente oder vorher mit verdünnter Salzsäure ausgezogenen Guano so lange mit Kalilauge, bis alles Ammoniak ausgetrieben ist, filtrirt, leitet Kohlensäure ein und zersetzt die so entstandene Lösung des sauren harnsauren Kaliums mit Salzsäure.

Die Harnsäure bildet ein weißes, krystallinisches Pulver, ist geschmack- und geruchlos, wenig löslich in heißem, kaum in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich ohne Zersetzung und kann daraus durch Wasser wieder gefällt werden. In Salpetersäure löst sie sich leicht unter Zersetzung; dampft man die Lösung ab, so erhält man eine Masse, die durch kohlensaures Ammonium purpurroth, durch Kali tief violettblau gefärbt wird. Der trockenen Destillation unterworfen, zerfällt die Harnsäure in Blausäure, Harnstoff, Cyanursäure und Cyanammonium, und hinterläßt zuletzt eine stickstoffhaltige Kohle. — Die Harnsäure ist eine schwache, zweibasische Säure. Ihre neutralen Alkalisalze sind in Wasser schwer löslich, leicht aber in überschüssigem Kali, aus welcher Lösung sie durch Kohlensäure als saure Salze gefällt werden. Das Natrium-, Ammonium- und Calciumsalz finden sich häufig in Harnsedimenten.

Unter den vielen Umwandlungsprodukten der Harnsäure verdienen folgende besonders hervorgehoben zu werden.

Wird eine Lösung von Harnsäure in überschüssiger concentrirter Kalilauge längere Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt, so scheidet sich das Kaliumsalz der Uroxansäure, $C_5 H_8 N_4 O_6$, in perlmutterglänzenden Blättchen ab. Aus der Lösung dieses Salzes wird die Uroxansäure durch Salzsäure als weißes krystallinisches, in heißem Wasser unter theilweiser Zersetzung lösliches Pulver gefällt.

Das Alloxan, $C_4 H_2 N_2 O_4$, findet sich zuweilen im Darmschleim, und bildet sich bei der Oxydation der Harnsäure durch Salpetersäure. Es ist in Wasser leicht löslich; die Lösung färbt die Haut purpurroth

und ertheilt ihr einen widrigen Geruch. Es reagirt sauer und giebt mit Eisenoxydulsalzen eine indig-blaue Färbung. — Kommt das Alloxan mit Alkalien zusammen, so entstehen die betreffenden Salze der Alloxansäure, $C_4 H_4 N_2 O_5$, welche durch Zersetzung ihres Barynmsalzes mittelst Schwefelsäure als strahlig krystallinische, leicht lösliche, sehr saure Masse erhalten wird. — Durch Oxydation der Harnsäure oder des Alloxans mit Salpetersäure entsteht die Parabansäure, $C_3 H_2 N_2 O_3$, farblose dünne Blättchen, leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich. In ähnlicher Weise wie sich aus dem Alloxan die Alloxansäure bildet, entsteht aus der Parabansäure die Oxalursäure, $C_3 H_4 N_2 O_4$, deren Ammoniumsalz in geringer Menge im Harn enthalten ist.

Alloxantin, $C_8 H_4 N_4 O_7 + 3 H_2 O$, bildet sich durch freiwillige Zersetzung des Alloxans, sowie bei der Oxydation der Harnsäure durch verdünnte Salpetersäure; kleine farblose, in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter lösliche Krystalle; mit Barytwasser giebt es einen tief violettblauen Niederschlag, der sich beim Erhitzen in alloxansaures und dialursaures Salz verwandelt. — Durch Reduction des Alloxantins, z. B. durch Schwefelwasserstoff, entsteht die Dialursäure, $C_4 H_4 N_2 O_4$, farblose Prismen, die sich an der Luft röthen und allmälig in Alloxantin übergehen. — Wird Alloxantin mit sehr verdünnter Schwefelsäure gekocht, so entsteht das Ammoniumsalz der Hydurilsäure, $C_8 H_6 N_4 O_6$, welche sich außerdem auch beim Erwärmen der Harnsäure mit concentrirter Schwefelsäure bildet. Sie ist eine starke zweibasische, in Wasser und Alkohol schwer lösliche Säure, deren Lösungen mit Eisenchlorid eine prachtvoll dunkelgrüne Färbung geben. — Beim Behandeln von Alloxantin mit concentrirter Schwefelsäure entsteht Barbitursäure, $C_4 H_4 N_2 O_3$, große farblose, schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser lösliche Prismen, die beim Erhitzen mit Alkalien in Malonsäure und Harnstoff zerfallen. Bei der Einwirkung von Salpetersäure oder salpetriger Säure auf Hydurilsäure entsteht Nitrosobarbitursäure, Violursäure, $C_4 H_3 (NO) N_2 O_3 + H_2 O$, deren Kaliumsalz tiefblaue Prismen bildet, deren Lösung durch Kalilauge roth gefärbt wird. Die Salze dieser Säure zeichnen sich überhaupt alle durch prachtvolle Färbung aus. — Beim Vermischen von Alloxantinlösung mit Salmiaklösung scheidet sich die Amidobarbitursäure (Uramil, Murexan), $C_4 H_3 (NH_2) N_2 O_3$, in feinen weißen Krystallen ab, die sich an der Luft roth färben. Sie löst sich ohne Veränderung in Ammoniak; beim Kochen dieser Lösung aber giebt sie Murexid, $C_8 H_4 N_5 O_6 NH_4 + H_2 O$. Das letztere ist das saure Ammoniumsalz der noch nicht isolirten Purpursäure, $C_8 H_5 N_5 O_6$. Das Murexid bildet sich auch, wenn zu in kochendem Wasser befindlichem Murexan allmälig Quecksilberoxyd gesetzt wird. Das Muroxid ist ausgezeichnet durch die prachtvolle metallisch glänzende grüne Farbe seiner Krystalle, die im durchfallenden Lichte schön roth erscheinen. Seine Entstehung kann zur Nachweisung von Harnsäure benutzt werden.

Das Allantoïn, $C_4 H_6 N_4 O_3$, findet sich in der Allantoïsflüssigkeit der Kühe, im Harn noch säugender Kälber, auch im Hundeharn bei gestörter Respiration, sowie im Harn des Menschen nach Genuß von

Gerbsäure. Meistens wird es aus der Allantoïsflüssigkeit der Kühe durch Eindampfen erhalten. Künstlich läßt es sich darstellen durch Behandlung von Harnsäure mit Bleisuperoxyd. Es bildet farblose, rhombische Prismen, die in kaltem Wasser wenig, in heißem leicht löslich sind. Natriumamalgam verwandelt es in Glycoluril, $C_4 H_6 N_4 O_2$; beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure giebt es neben Harnstoff Hydantoïn, $C_3 H_4 N_2 O_2$. Werden diese drei letzten Verbindungen mit Barythydrat gekocht, so entsteht die Hydantoïnsäure, $C_3 H_6 N_2 O_3$, eine einbasische Säure, die zum Hydantoïn in derselben Beziehung steht, wie die Alloxansäure zum Alloxan.

Xanthin, harnige Säure, $C_5 H_4 N_4 O_2$, bildet den Hauptbestandtheil einiger seltener Harnsteine; außerdem findet es sich in geringer Menge im Harn, im Muskelfleisch, in vielen drüsigen Organen und im Guano. Aus letzterem kann es durch Natronlauge ausgezogen und mit Kohlensäure wieder gefällt werden. Es ist eine weiße, amorphe, in kaltem Wasser unlösliche, in heißem schwer lösliche Masse, die sich bei über 150^0 zersetzt. — Wird Harnsäure oder Xanthin längere Zeit mit Natriumamalgam behandelt, so bildet sich das Hypoxanthin oder Sarkin, $C_5 H_4 N_4 O$. Dasselbe findet sich auch, meistens von Xanthin begleitet, im thierischen Körper, so im Muskelfleische, besonders im Herzmuskel des Pferdes, in der Leber und Milz des Ochsen, im Harn, im Blut ꝛc. Es bildet farblose, mikroskopische Nadeln; in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter löslich. Mit Alkalien, Säuren und Salzen giebt es krystallisirbare Verbindungen.

Einige bis jetzt noch nicht künstlich aus Harnsäure hergestellte, aber zu ihr in naher Beziehung stehende Verbindungen sind:

Das Guanin, $C_5 H_5 N_5 O$; es ist hauptsächlich im Peruguano und den Excrementen der Kreuzspinne enthalten, findet sich außerdem noch in geringer Menge in der Leber und in der Bauchspeicheldrüse, sowie in den Schuppen und Schwimmblasen einiger Fische. Man stellt es gewöhnlich aus dem Guano dar. Es ist ein weißes, amorphes, geruch- und geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver; giebt mit Säuren krystallisirende Verbindungen, aus deren Lösung es durch Ammoniak wieder gefällt wird. Durch Salzsäure und chlorsaures Kalium wird es in Guanidin, Parabansäure, Kohlensäure und verschiedene andere Verbindungen zerlegt.

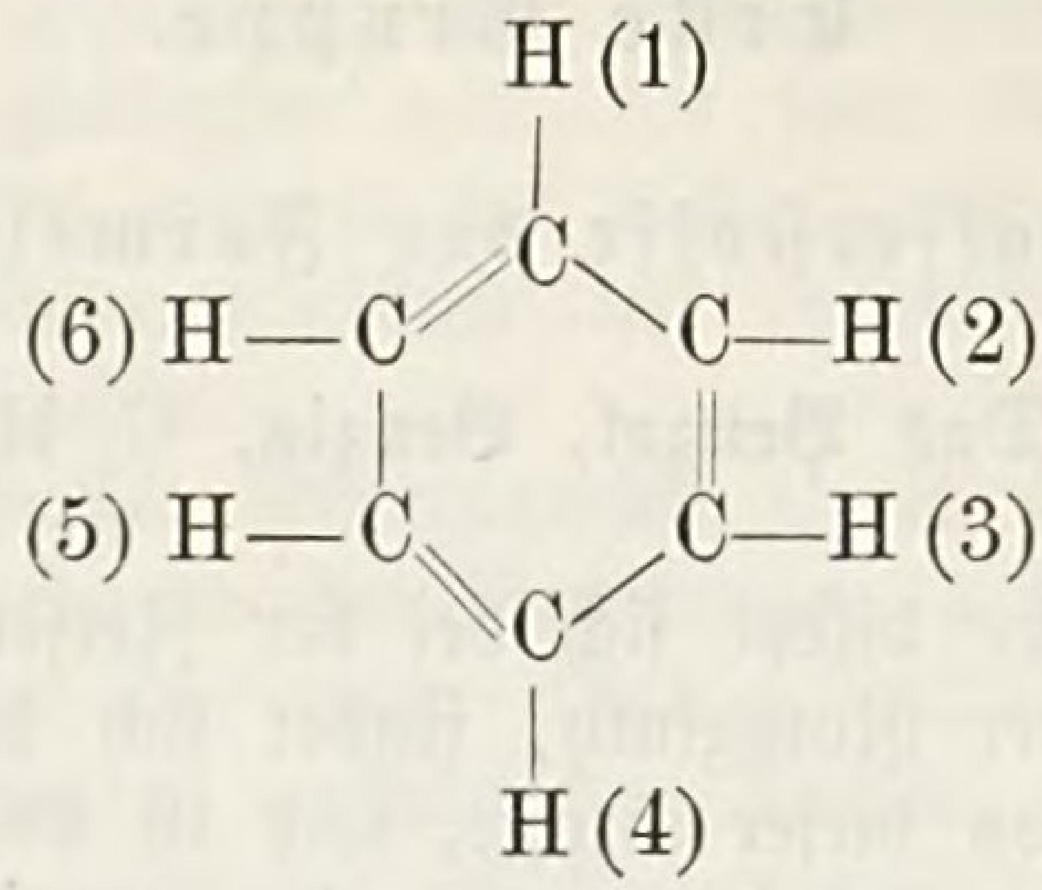
Das Kreatin, $C_4 H_9 N_3 O_2 + H_2 O$, findet sich im Safte der Muskeln aller Thierklassen (daher ist es auch im Fleischextract enthalten), im Gehirn, im Blut und in der Amniosflüssigkeit. Seine Darstellung geschieht auf folgende Weise: Fein gehacktes Fleisch wird mit kaltem Wasser gut ausgezogen, die ausgepreßte Flüssigkeit wird zur Abscheidung des Eiweißes gekocht, das Filtrat mit Barytwasser versetzt, um die Phosphorsäure abzuscheiden, und die wieder filtrirte Flüssigkeit auf $^1/_{20}$ ihres Volumens concentrirt. Die beim Erkalten sich abscheidenden unreinen Krystalle werden durch Umkrystallisiren gereinigt. Es bildet farblose durchsichtige Säulen von schwach bitterem Geschmack, ist schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol.

Bei 100° verliert es sein Krystallwasser; bildet mit Säuren wenig beständige, krystallisirende Salze, deren Lösung beim Erhitzen Kreatinin giebt. Beim Erhitzen mit Barytwasser liefert es u. a. Harnstoff und Sarkosin. — Das hauptsächlichste Zersetzungsprodukt des Kreatins ist das Kreatinin, $C_4 H_4 N_3 O$, welches sich schon beim Erwärmen der wässerigen Lösung des Kreatins bildet, besonders wenn dieser eine verdünnte Säure zugesetzt war. Es findet sich im Harn besonders nach Fleischnahrung; vom Menschen werden im normalen Zustande in 24 Stunden 1—1,3 Gramm Kreatinin ausgeschieden. Aus dem Harn erhält man es, indem man denselben mit Kalkmilch versetzt, das Filtrat im Wasserbade bis zur Abscheidung des Chlornatriums verdampft, die Mutterlauge mit Chlorzink ausfällt; der entstandene Niederschlag wird durch Kochen mit Bleihydroxyd zersetzt, zur Trockne verdampft und mit absolutem Alkohol ausgezogen. Das Kreatinin bildet farblose, in Wasser und heißem Alkohol leicht lösliche Säulen; es reagirt stark alkalisch, und treibt das Ammoniak aus seinen Salzen aus. Mit Säuren und verschiedenen Salzen giebt es krystallisirbare Verbindungen. Mit Basen in Berührung geht es leicht in Kreatin über.

II. Benzol-Derivate (Aromatische Verbindungen).

§. 183. In ähnlicher Weise wie sich die einzelnen Glieder der Fettkörper von dem Sumpfgas ableiten, lassen sich die aromatischen Verbindungen auf das Benzol, $C_6 H_6$, zurückführen. Von den Fettkörpern unterscheiden sie sich in vielen Beziehungen sehr wesentlich. Meistens haben sie einen weit größeren Kohlenstoffgehalt; bei allen Zersetzungen geben sie hauptsächlich Produkte, die ebenfalls in diese Klasse gehören. Zum großen Theile sind sie durch aromatischen Geruch ausgezeichnet; viele von ihnen finden sich als Produkte des thierischen und pflanzlichen Lebensprocesses, und gehören in die natürliche Gruppe der ätherischen oder aromatischen Oele. — Was die Constitution des Benzols, des Kernes aller dieser Verbindungen betrifft, so ist man allgemein zu der Ansicht gelangt, daß die in ihm befindlichen Kohlenstoffatome ringförmig an einander gelagert sind, und daß jedes Kohlenstoffatom mit je einem Wasserstoffatom verbunden ist. Die Kohlenstoffatome selbst sind so mit einander verbunden (oder aneinander gekettet), daß jedes von ihnen mit

einem der beiden ihm zunächst liegenden durch eine, mit dem andern durch zwei Affinitäten verbunden ist, so daß sich für das Benzol die Constitutionsformel ergiebt:



Die Wasserstoffatome des Benzols können nun ebenso wie im Sumpfgas durch einwerthige Elemente oder Atomgruppen ersetzt werden; dadurch, daß sie durch Alkoholradicale vertreten werden, entstehen die Homologen des Benzols; treten Hydroxylgruppen an ihre Stelle, so entstehen Alkohole; ebenso bilden sich durch Vertretung von Wasserstoff durch COH oder CO . OH Aldehyde resp. Säuren. Besonders interessant ist die Neigung der Benzolderivate, in isomeren Verbindungen aufzutreten, d. h. wenn mehr als ein oder weniger als 6 Wasserstoffatome substituirt sind. Diese Isomerien lassen sich in der Weise erklären, daß man annimmt, sie wären bedingt durch die gegenseitige Stellung der substituirenden Atome oder Atomgruppen. So sind z. B. drei isomere Körper möglich, welche die gemeinschaftliche Formel $C_6 H_4 Cl_2$ haben, sich aber wesentlich von einander unterscheiden. Man nimmt nun an, daß in dem einen die in obiger Formel mit (1) und (2), in dem zweiten die mit (1) und (3), und in dem dritten die mit (1) und (4) bezeichneten Wasserstoffatome durch Chlor vertreten sind, und man bezeichnet im Allgemeinen Verbindungen, in denen zwei benachbarte Wasserstoffatome substituirt sind, als Orthoverbindungen; in den Metaverbindungen sind die beiden substituirten Wasserstoffatome durch eine Gruppe CH, und in den Paraverbindungen durch zwei Gruppen CH von einander getrennt. In ähnlicher Weise lassen sich die Isomerien erklären bei den Substitutionsprodukten, in denen mehr als zwei Wasserstoffatome substituirt sind. Als Beispiel für die Benennung mögen die Namen für die Chlorsubstitutionsprodukte des Benzols dienen:

$C_6 H_5 Cl$ = Monochlorbenzol;
$C_6 H_4 Cl_2$ = Dichlorbenzol;
$C_6 H_3 Cl_3$ = Trichlorbenzol;
$C_6 H_2 Cl_4$ = Tetrachlorbenzol;
$C_6 H Cl_5$ = Pentachlorbenzol;
$C_6 Cl_6$ = Perchlorbenzol.

Ein weiteres Eingehen auf diese theoretisch höchst interessanten Verhältnisse würde uns für den vorliegenden Zweck zu weit führen, und können wir überhaupt nur den wichtigsten der hierher gehörenden Verbindungen unsere Aufmerksamkeit widmen.

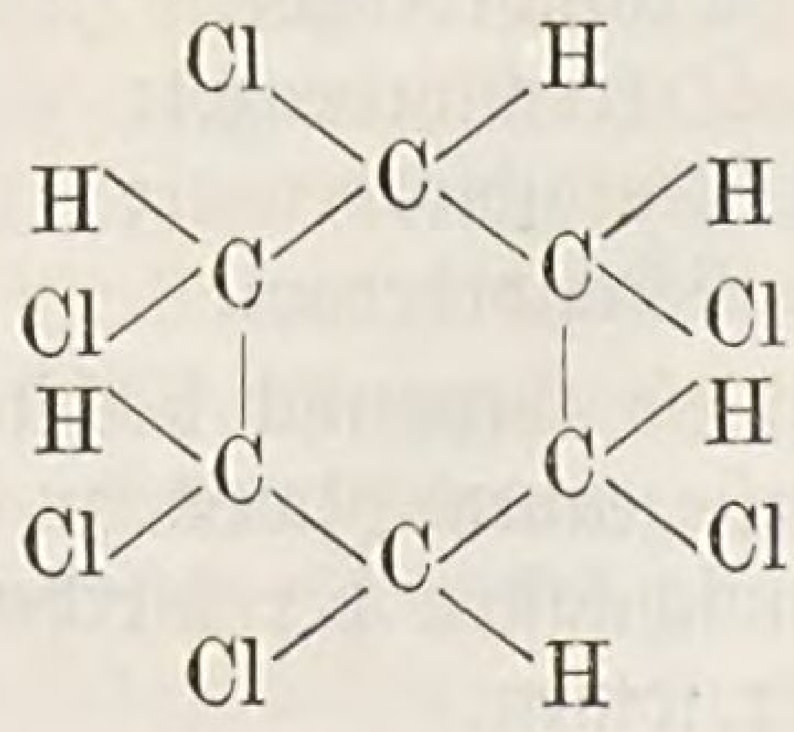
Erste Gruppe.

Kohlenwasserstoffe der Formel $C_n H_{2n-6}$.

Das Benzol, Benzin, $C_6 H_6$.

§. 184. Dasselbe bildet sich bei der Zersetzung der meisten organischen Stoffe in heller Rothgluth, findet sich daher in den Produkten der trocknen Destillation dieser Stoffe, und ist besonders im Steinkohlentheer enthalten. Letzterer besteht aus dem sogenannten leichten und schweren Steinkohlentheeröl, von denen das erstere leichter als Wasser, das zweite schwerer als dieses ist. Das in dem leichten Steinkohlentheeröle enthaltene Benzol wird aus diesem gewonnen, indem man es der fractionirten Destillation unterwirft, und das zwischen 80 und 85° übergehende Produkt durch wiederholte Rectification reinigt, einer Kälte von — 5° aussetzt und die Flüssigkeit dann von dem krystallinisch erstarrten Benzol abpreßt, und letzteres durch wiederholte Destillation reinigt, bis man ein ganz bei 80° übergehendes Produkt erhalten hat. Zweckmäßig werden vor der Destillation in dem Theeröle enthaltene Basen und andere fremde Stoffe durch Waschen mit Säuren und Natronlauge entfernt. Künstlich erhält man das Benzol durch Destillation eines innigen Gemenges von 1 Theil Benzoësäure mit 3 Theilen gebranntem Kalk. Außerdem bildet es sich neben anderen Kohlenwasserstoffen bei starker Erhitzung von Acetylen. — Das Benzin ist eine farblose Flüssigkeit von 0,899 spec. Gew. bei 0°, zeigt im reinen Zustande einen charakteristischen angenehmen Geruch, erstarrt bei 0° zu farblosen Krystallen, die bei + 8° wieder schmelzen, siedet bei 81°; ist in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich, dient als ausgezeichnetes Lösungsmittel für manche Stoffe, namentlich Fette, Kautschuk, einige Alkaloïde, auch Phosphor, Jod &c., und ist aus diesem Grunde ein allbeliebtes Reinigungsmittel für Kleidungsstücke &c.

Die schon dem Namen nach erwähnten Chlorsubstitutionsprodukte des Benzols bilden sich nicht bei direkter Einwirkung von Chlor auf letzteres, sondern nur bei gleichzeitiger Gegenwart von Jod. Wirkt Chlor allein auf Benzol, so entstehen sogenannte Additionsprodukte, indem die doppelte Bindung je zweier Kohlenstoffatome aufgehoben wird, so daß z. B. das Benzolhexachlorid die Formel hat:



$= C_6 H_6 Cl_6$.

§. 185. Von den vielen Substitutionsprodukten des Benzols sind als allgemein bekannt zu erwähnen:

Das Nitrobenzol, $C_6 H_5 (NO_2)$; dasselbe wird erhalten, wenn man Benzol in kalt gehaltene starke Salpetersäure allmälig eintröpfelt; es ist eine gelbliche Flüssigkeit von 1,2 spec. Gew., welche bei 3° zu nadelförmigen Krystallen erstarrt, bei 205—210° siedet, sich durch bittermandelölartigen Geruch auszeichnet und darum zu Parfümeriezwecken (Mirbanöl) verwandt wird.

Anilin (Amidobenzol, Phenylamin), $C_6 H_5 (NH_2)$. Behandelt man das Nitrobenzol mit reducirenden Substanzen, z. B. mit Zink und einer verdünnten Säure oder mit einer alkalischen Traubenzuckerlösung, oder mit Schwefelammonium, so entsteht das Anilin, welches sich u. a. auch bildet, wenn man Phenylalkohol mit Ammoniak in einem zugeschmolzenen Glasrohre auf 300° erhitzt, desgleichen bei der Destillation von Indigo mit starker Kalilauge; auch unter den Produkten der trocknen Destillation von Steinkohlen ist es in geringer Menge (0,3 bis 0,5 Procent) enthalten. Fabrikmäßig wird es dargestellt durch Erwärmen von Nitrobenzol mit Essigsäure und Eisenfeile. Frisch dargestellt ist es eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, welche sich aber an der Luft bald bräunt und allmälig verharzt; es riecht eigenthümlich, etwas an Honig erinnernd, schmeckt scharf brennend, hat das spec. Gew. von 1,036, siedet bei 184,5°, ist in Wasser wenig, in Alkohol und Aether nach allen Verhältnissen löslich. Es verhält sich wie eine starke Base und fällt daher manche Metalloxyde. Charakteristisch ist die purpurviolette Färbung, welche entsteht, wenn die wässerige Lösung mit Chlorkalklösung versetzt wird. Saures chromsaures Kalium zu einer Lösung des Anilins in concentrirter Schwefelsäure gesetzt, erzeugt erst eine rothe, dann eine sehr intensive blaue Färbung. — Mit Säuren bildet das Anilin gut krystallisirende Salze; das salzsaure Anilin z. B., $C_6 H_5 . NH_2 . HCl$, bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln, und kann sich wieder mit vielen Metallchloriden zu Doppelsalzen vereinigen. — Die Salzbilder wirken substituirend auf den Wasserstoff des im Anilin enthaltenen Benzolrestes, wodurch die basischen Eigenschaften des Anilins sehr abgeschwächt werden. — Auch der Wasserstoff der NH_2-Gruppe des Anilins kann durch Alkohol- oder Säureradicale vertreten werden, so daß auf diese Weise die Anzahl der Substitutionsprodukte des Anilins eine außerordentlich große ist. Von mehreren dieser Verbindungen wird gleich nachher bei den Anilinfarben die Rede sein. — Vermischt man schwefelsaures Anilin mit cyansaurem Kalium, so entsteht eine Verbindung, die angesehen werden kann als Harnstoff, in dem ein Wasserstoffatom durch $C_6 H_5$ vertreten ist, Phenylcarbamid oder Phenylharnstoff, $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NH . C_6 H_5}{\diagdown NH_2}$, farblose nadelförmige, in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle, die beim Erhitzen in Ammoniak, Cyanursäure und Diphenylharnstoff (Carbanilid), $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NH . C_6 H_5}{\diagdown NH . C_6 H_5}$, zerfallen; diese letztere Verbindung entsteht auch beim

Erhitzen von Anilin mit Harnstoff. — Wirkt salpetrige Säure auf Anilinverbindungen ein, so entsteht eine neue Reihe von Derivaten; **Diazoverbindungen**; den Ausgangspunkt für die Darstellung dieser Körper bildet das **salpetersaure Diazobenzol**, $C_6 H_4 N_2 . HN O_3$, welches sich bildet, wenn in mit Wasser übergossenes salpetersaures Anilin salpetrige Säure geleitet wird; es bildet lange, farblose Nadeln, die in Wasser leicht, in Alkohol wenig, und in Aether und Benzol unlöslich sind; explodirt durch Schlag und beim Erhitzen sehr heftig. — **Azobenzol**, $C_{12} H_{10} N_2$, entsteht beim Behandeln von Nitrobenzol mit Natriumamalgam; bildet große rothe Krystalle, die bei 66,5° schmelzen und ohne Zersetzung bei 293° destilliren.

Die **Benzolsulfosäure**, $C_6 H_5 . SO_2 . OH + 1\frac{1}{2} H_2 O$, wird auf ähnliche Weise aus dem Benzol erhalten, wie die Aethersäuren aus den betreffenden Alkoholen, nämlich durch Mischen von Benzol mit rauchender Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser, Neutralisiren mit kohlensaurem Baryum oder Blei und Zersetzen der so erhaltenen leicht löslichen Salze mit Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff.

Wird Monochlorbenzol mit Natrium behandelt, so tritt das Chlor an das Natrium, und es entsteht **Diphenyl**, $C_{12} H_{10}$, nach der Gleichung:

$$C_6 H_5 Cl + C_6 H_5 Cl + 2 Na = C_6 H_5 . C_6 H_5 . + 2 Na Cl.$$

Dasselbe bildet große farblose Blätter, ist leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser, schmilzt bei 70,5° und siedet bei 240°. Auch bildet sich dieser Körper beim Hindurchleiten von Benzoldämpfen durch eine glühende Röhre. Es bildet eine ebenfalls große Menge von Substitutionsderivaten. — Aus Mono- und Dibrombenzol entsteht bei Einwirkung von Natrium **Diphenylbenzol**, $C_{18} H_{14} = C_6 H_4 \begin{matrix} \diagup C_6 H_5 \\ \diagdown C_6 H_5 \end{matrix}$, farblose, bei 205° schmelzende und bei 400° siedende Krystalle.

Toluol (Methylbenzol), $C_7 H_8 = C_6 H_5 . CH_3$.

§. 186. Das Toluol findet sich im leichten Steinkohlentheeröl, und wird daraus durch fractionirte Destillation erhalten; außerdem ist es vorhanden in den Produkten der trocknen Destillation des Tolubalsams (daher sein Name), des Drachenblutes und anderer Harze. Es ist eine farblose, dem Benzol sehr ähnliche Flüssigkeit, von angenehm aromatischem Geruch, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, leicht in Aether, von 0,882 spec. Gew.; es siedet bei 111°, unterscheidet sich auch dadurch vom Benzol, daß es noch nicht bei — 20° erstarrt. Es ist, ähnlich wie Benzol, mit hellleuchtender Flamme brennbar. Wie sich Benzol bei der Destillation von Benzoësäure mit Kalk bildet, entsteht das Toluol auf dieselbe Weise aus der Toluylsäure. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure oder Chromsäure giebt es Benzoësäure.

Die Substitutionsprodukte des Toluols sind noch mannigfaltiger als diejenigen des Benzols. Wirkt z. B. Chlor bei guter Abkühlung oder

bei Gegenwart von Jod auf Toluol, so tritt es an die Stelle von Wasserstoffatomen im sogenannten Benzolrest ($C_6 H_5$); die so entstehenden Verbindungen sind sehr constant. Leitet man dagegen Chlor in siedendes Toluol, so wird Wasserstoff in der Methylgruppe substituirt, es bilden sich dabei aber leicht zersetzbare Verbindungen. Die so erhaltenen Monosubstitutionsprodukte unterscheiden sich auch noch durch ihr Verhalten gegen Oxydationsgemische: diejenigen, in denen der Wasserstoff des Methyls substituirt ist, geben Benzoësäure, von den anderen geben die Meta- und Paraverbindungen Substitutionsprodukte der Benzoësäure, die Orthoverbindungen dagegen werden vollständig zersetzt. — Die übrigen Substitutionsprodukte des Toluols entstehen auf ähnliche Weise wie die des Benzols. Von besonderer Bedeutung sind die Amidoverbindungen geworden.

§. 187. Amidotoluol, Toluidin, $C_6 H_4 (NH_2) CH_3$. Die drei möglichen isomeren Verbindungen von dieser Zusammensetzung werden auf ähnliche Weise wie Anilin aus Nitrobenzol aus den entsprechenden Nitrotoluolen erhalten. Das rohe Toluol des Handels besteht aus Ortho- und Para-Toluidin. Das Ortho-Toluidin ist eine farblose Flüssigkeit von 1,00 spec. Gew.; es siedet bei 197° und erstarrt noch nicht bei — 20°. In Wasser ist es wenig löslich; die wässerige Lösung färbt sich mit Chlorkalk blau. Große Aehnlichkeit mit ihm hat das Meta-Toluidin von 0,998 spec. Gew. und 197° Siedepunkt; es erstarrt nicht bei — 13°; wird durch Chlorkalk orangebraun. Das Para-Toluidin bildet große, bei 45° schmelzende, farblose Krystalle; siedet bei 198°, wird mit Chlorkalk orangeroth. — Isomer mit Toluidin ist das Benzylamin, $C_6 H_5 . CH_2 . NH_2$, welches sich bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Benzylchlorid bildet, hauptsächlich aber erhalten wird durch Behandlung von Benzonitril mit Zink und Schwefelsäure. Es ist eine wasserhelle Flüssigkeit von eigenthümlichem schwach aromatischem Geruche und 0,99 spec. Gew.; siedet bei 183°; mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether, zeigt alkalische Reaction und bildet krystallisirbare Salze.

Die Anilinfarben haben seit einer Reihe von Jahren eine so große Bedeutung erlangt, daß es angemessen erscheint, ihrer Entstehung und Bildung kurz zu gedenken. Schon beim Anilin und eben noch beim Toluidin wurde erwähnt, daß diese Stoffe mit gewissen Reagentien eigenthümliche Färbungen hervorbringen. Die durch Chlorkalk und Anilin entstehende Färbung entdeckte Runge 1835. Im Jahre 1856 brachte Perkins die erste Anilinfarbe in den Handel. Die für die jetzige ganze Farbenindustrie wichtigste Entdeckung machte Hofmann, indem er 1858 zuerst das Anilinroth durch Einwirkung von Chlorkohlenstoff auf Anilin darstellte. — Den Ausgangspunkt für die Darstellung aller Anilinfarben bildet das Anilinöl des Handels, ein Gemisch wechselnder Mengen von Anilin, Toluidin und dem diesem isomeren Pseudotoluidin. Dies Rohanilin wird dargestellt durch Einwirkung von Essigsäure und Eisenfeile auf Nitrobenzol, und darauf folgende fractionirte Destillation: die bei 175—230° übergehenden Produkte sind die genannten Verbindungen.

Das Benzin des Handels ist ein Gemisch von Benzol, Toluol, Xylol und liefert daher verschiedene Nitroverbindungen, die man in der Technik als leicht- und schwersiedende unterscheidet. Die leichtsiedenden liefern Aniline, deren Siedepunkt zwischen 180° und 195° liegt, während die aus schwersiedenden Nitrobenzolen dargestellten Aniline bei 210—220° sieden; die ersteren enthalten mehr Anilin und liefern besonders rothe Farben, während die letzteren vorwiegend aus Toluidin bestehen und blaue Farben geben. Die Anilinfarben sind meistens Salze gewisser ungefärbter Basen. Die wichtigsten sind folgende:

Rosanilin, $C_{20}H_{19}N_3$. Seine Salze entstehen beim Erhitzen von Anilinöl mit oxydirenden Substanzen, wie Zinnchlorid, Quecksilberchlorid, Arsensäure ꝛc.; meistens wird die Arsensäure zu ihrer Darstellung verwandt, ein Umstand, der wohl zu berücksichtigen ist, da dadurch die Farben stets arsenhaltig sind und schon häufig zu Vergiftungserscheinungen Anlaß gegeben haben. Die freie Base erhält man durch Zersetzung ihres essigsauren Salzes mit Ammoniak als röthlich krystallinischen Niederschlag. Das Rosanilin ist eine dreisäurige Base; mit 1 Molekül einer Säure giebt es gut krystallisirende Salze, welche im durchfallenden Lichte schön roth, im auffallenden Lichte prachtvoll grün metallisch glänzend erscheinen. Das einfach-salzsaure Rosanilin, $C_{20}H_{19}N_3 . HCl$, ist das so beliebte Fuchsin; ihm gleicht das Azaleïn, einfach-salpetersaures Rosanilin. Durch Erhitzen von Rosanilin oder seinen Salzen mit Jodäthyl und Alkohol entstehen die Salze des Triäthyl-Rosanilins, $C_{20}H_{16}(C_2H_5)^3N_3$, die sich mit schöner blauvioletter Farbe lösen (Anilinviolett). Werden die Salze des Rosanilins mit überschüssigem Anilin bei 180° erhitzt, so erhält man ebenfalls prachtvolle Farben, die Salze des Triphenyl-Rosanilins, $C_{20}H_{16}(C_6H_5)^3N_3$, sind. Besonders schön ist das salzsaure Salz dieser Base (Anilinblau).

Durch Einwirkung von Zink und Salzsäure oder Schwefelammonium bildet sich aus Rosanilinsalzen Leukanilin, $C_{20}H_{21}N_3$, ein weißes, in Wasser schwer lösliches Pulver, das sich an der Luft schwach roth färbt, farblose Salze liefert, und durch Oxydationsmittel wieder in Rosanilin verwandelt wird. — Bei der Bereitung des Rosanilins entsteht als Nebenprodukt das Chrysanilin, $C_{20}H_{17}N_3$, von dem Wolle und Seide goldgelb gefärbt werden; dieselbe Wirkung bringen seine Salze hervor.

Anilingrün, Jodgrün, $C_{20}H_{16}(CH_3)^3N . (CH_3J)^2 + H_2O$, ist ein Farbstoff von prachtvoll grüner Farbe. Es entsteht beim längeren Erhitzen von 1 Theil essigsaurem Rosanilin mit 2 Th. Jodmethyl und 2 Th. Methylalkohol unter Druck auf 100°. — Ein anderes Anilingrün, sogenanntes Aldehydgrün, dessen Constitution noch unbekannt ist, findet ebenfalls in der Färberei viele Anwendung. Dieser Farbstoff wird aus schwefelsaurem Rosanilin durch Behandlung desselben mit Aldehyd gewonnen; es entsteht zuerst ein unbeständiger blauer Farbstoff, der durch unterschwefligsaures Natrium in das beständigere Grün umgewandelt wird. Das Aldehydgrün ist leicht löslich in Wasser und wird aus seiner Lösung durch Tannin oder essigsaures Natrium gefällt.

Mauveïn, $C_{27}H_{24}N_4$. Die wichtigste Farbe dieser Base ist das schwefelsaure Salz, Anilinpurpur, Anileïn, Indisin, Rosolan, Violin. Es wird dargestellt, indem man in der Kälte eine verdünnte Lösung von schwefelsaurem Anilin mit einer verdünnten Lösung von saurem chromsaurem Kalium vermischt, und eine Zeit lang stehen läßt. Der entstandene schwarze Rückstand wird ausgewaschen und mit leichtem Steinkohlentheeröl behandelt, um gewisse fremde Beimengungen zu entfernen. Aus dem Rückstande wird die Farbe mit Alkohol, Holzgeist ꝛc. ausgezogen. Durch Zusatz eines Alkalis zu der Lösung dieses Salzes wird das Mauveïn als schwarze glänzende Masse abgeschieden. In Alkohol löst es sich mit violetter Farbe, die durch Säuren sofort in Purpur verwandelt wird. Seine Salze zeichnen sich durch grünen Metallglanz aus.

Anilinbraun (Havannabraun) erhält man durch Erhitzen von Anilinblau oder Anilinviolett mit salzsaurem Anilin auf 240°. Ein anderes Braun, Bismarckbraun, entsteht beim Schmelzen von Fuchsin mit salzsaurem Anilin. — Ein weiteres Eingehen auf die Anilinfarben gestattet der Zweck dieses Buches nicht.

Andere hierher gehörende Kohlenwasserstoffe.

§. 188. Durch Vertretung von 2 Wasserstoffatomen im Benzol durch Methyl entstehen die Dimethylbenzole, $C_6H_4(CH_3)^2$, von denen die drei möglichen isomeren Körper bekannt sind; sie führen auch wohl den gemeinschaftlichen Namen Xylole. Ihnen isomer ist das Aethylbenzol, $C_6H_5 . C_2H_5$.

Von Trimethylbenzol, $C_6H_3(CH_3)^3$, finden sich zwei isomere Modificationen im leichten Steinkohlentheeröl, das Mesitylen und das Pseudocumol. Das Mesitylen bildet sich außerdem bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Aceton, und wird auch auf diese Weise gewöhnlich dargestellt. Es ist eine farblose, eigenthümlich aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 163° siedet. Das Pseudocumol siedet bei 166°. — Das isomere Propylbenzol, $C_6H_5 . C_3H_7$, oder Cumol entsteht bei der Destillation von Cuminsäure mit Kalk; farblose, bei 151° siedende Flüssigkeit, die bei der Oxydation Benzoësäure giebt.

Unter den übrigen Homologen des Benzols ist noch das Cymol, $C_{10}H_{14}$, Propylmethylbenzol, zu nennen. Dasselbe findet sich im Römisch-Kümmelöl (aus den Samen von Cuminum Cyminum), in den Samen des Wasserschierlings, im Thymianöl und verschiedenen anderen flüchtigen Pflanzenölen; auch im Steinkohlentheeröl ist es enthalten. Künstlich erhält man es durch Destillation von Kampher mit Chlorzink oder Phosphorsäureanhydrid, oder durch Erwärmen von Kampher mit Schwefelphosphor. Farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit von 0,878 spec. Gew.; siedet bei 178°.

Phenole.

§. 189. In ihrer Zusammensetzung gleichen die Phenole den Alkoholen der Sumpfgasreihe. So wie diese entstehen sie aus den entsprechenden Kohlenwasserstoffen durch Vertretung von Wasserstoff durch Hydroxyl, HO; es giebt also ein- und mehratomige Phenole. Von den Alkoholen unterscheiden sie sich aber dadurch, daß ihr Hydroxylwasserstoff leicht durch Metalle ersetzt werden kann, aus welchen Verbindungen jedoch das Phenol schon durch Kohlensäure wieder frei gemacht werden kann. Bei der Oxydation geben sie weder Aldehyde noch eigenthümliche Säuren, sondern zerfallen in Kohlensäure, Oxalsäure, Essigsäure *rc.* Mit verschiedenen Körpern liefern sie eine große Zahl von Farben; man vermuthet sogar, daß die Phenole zu gewissen natürlichen Pflanzenfarben in Beziehung stehen. — Die Phenole bilden sich bei der trocknen Destillation vieler organischer Körper, und finden sich daher auch im Steinkohlentheeröl. Aus den betreffenden Kohlenwasserstoffen erhält man sie, indem man aus diesen durch Behandeln mit Schwefelsäure die Sulfosäure herstellt, diese mit Kali schmilzt, und das so entstandene Salz durch eine Säure zersetzt.

§. 190. Einatomige Phenole. Phenol, Phenylalkohol, Carbolsäure. $C_6\,H_6\,O = C_6\,H_5\,.\,OH$. .Es ist in den Produkten der trocknen Destillation von Steinkohlen, Knochen, Holz *rc.* enthalten; außerdem findet es sich im Castoreum und im Harn pflanzenfressender Thiere; im Menschenharn besonders nach Genuß von Benzol. In seinen Eigenschaften erinnert es sehr an das aus dem Holztheer dargestellte Kreosot und kommt statt des letzteren viel im Handel vor. Aus dem Steinkohlentheer stellt man es dar, indem man diesen mit Kalilauge schüttelt, das nicht Gelöste entfernt und aus der Lösung ein unreines Phenol abscheidet, welches durch fractionirte Destillation gereinigt wird. Um es rein zu erhalten, wird das zwischen 180° und 190° übergehende Produkt bis auf — 10° abgekühlt; die ausgeschiedenen Krystalle werden durch Pressen von der Mutterlauge getrennt. Das im Handel unter dem Namen „rohe Carbolsäure“ vorkommende Präparat enthält die zwischen 150° und 200° destillirenden Theile des Steinkohlentheers, und hat einen Gehalt an Phenol von 10—25 Procent. Im reinen Zustande krystallisirt es in langen farblosen Nadeln, schmilzt bei 37,5° und siedet bei 182—183°; spec. Gew. = 1,066; ist in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich, schmeckt scharf brennend, wirkt auf organische Körper ertödtend und stark antiseptisch; die Haut macht es weiß und verändert sie. Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan wird, besonders beim nachherigen Trocknen an der Sonne, durch den Dampf des Phenols oder seiner wässerigen Lösung schön blau gefärbt. — Das Phenol findet, am bekanntesten unter dem Namen Carbolsäure, vielfache Anwendung als Desinfectionsmittel, zum Conserviren des Holzes, zur Darstellung vieler Farben, als äußerliches Arzneimittel *rc. rc.* Es ist stark

giftig; als Gegenmittel wird Zuckerkalk empfohlen. — Mit Alkohol- und Säureradicalen bildet es Aether, unter denen der Phenol-Methyläther, Anisol, $C_6 H_5 . O . CH_3$, zu nennen ist, der sich bei der Destillation von Anissäure mit Kalk bildet. Unter seinen Substitutionsprodukten verdient besondere Erwähnung das

Trinitrophenol, Pikrinsäure, $C_6 H_2 (NO_2)^3 OH$, ein zum Gelbfärben von Seide sehr geschätzter Stoff. Die Pikrinsäure ist das Produkt der Einwirkung von Salpetersäure auf eine große Zahl pflanzlicher und thierischer Stoffe, besonders der Phenolverbindungen und aller derjenigen, welche bei der trockenen Destillation ähnliche Verbindungen liefern. Am besten stellt man sie dar durch längeres Kochen von reinem krystallisirten Phenol. Durch gleiche Behandlung bildet sie sich aus Salicin, Saligenin, Salicylsäure, Cumarin, Benzoëharz, Indigo, Seide, Wolle &c. Hellgelbe, glänzende, bättrige oder (aus Aether krystallisirt) säulenförmige Krystalle, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser minder löslich; die gelbgefärbte Lösung reagirt sauer, schmeckt säuerlich bitter, giebt mit Leimlösung einen Niederschlag. Die Salze sind gelb, die meisten in Wasser, wohl auch in Alkohol löslich, das Kaliumsalz ist in Wasser schwer löslich, in Alkohol unlöslich. Beim raschen Erhitzen detonirt die Pikrinsäure heftig, ebenso ihre Salze. Sie ist für Thiere ein heftiges Gift. Beim Behandeln von Pikrinsäure mit Cyankalium entsteht das Kaliumsalz der in freiem Zustande noch nicht dargestellten Pikrocyaminsäure (Isopurpursäure), $C_8 H_5 N_5 O_6$. Die Salze dieser Säure sind meistens braunroth und schillern mit grünem Metallglanz; ihre Lösungen sind intensiv purpurfarben. Das Kaliumsalz explodirt bei 215° heftig. Das Ammoniumsalz hat große Aehnlichkeit mit dem Murexid, und wird auch als Isomurexid bezeichnet. Das Kaliumsalz wird zum Roth- und Braunfärben benutzt. — Durch Schwefelammonium und andere reducirende Substanzen wird das pikrinsaure Ammonium in Pikraminsäure (Dinitroamidophenol), $C_6 H_2 (NO_2)^2 (NH_2) OH$, verwandelt. Dieselbe krystallisirt in rothen glänzenden Nadeln, schmilzt bei 165°, und bildet rothe krystallinische Salze, welche die thierische Faser schön färben. — In concentrirter Schwefelsäure löst Phenol sich unter Bildung von Phenolsulfosäure, $C_6 H_6 SO_4$, von der gewöhnlich zwei Modificationen auftreten.

Die übrigen hierher gehörenden Phenole, von denen mehrere Modificationen existiren, haben die Zusammensetzung $C_7 H_8 O$ (Kresol), $C_8 H_{10} O$ und $C_{10} H_{14} O$. Letztere Verbindung ist das Thymol, welches sich neben anderen Kohlenwasserstoffen im Thymianöl und einigen anderen Pflanzenölen findet. Zu seiner Darstellung schüttelt man die Oele mit Natronlauge und zersetzt die verdünnte Lösung mit Salzsäure. Das Thymol bildet farblose Tafeln, riecht nach Thymian, schmeckt aromatisch stechend, schmilzt bei 44°, siedet bei 230°. In Wasser ist es wenig, in Alkohol leicht löslich. Es ist als Ersatzmittel für Carbolsäure zu chirurgischen Zwecken und zum Conserviren von Fleisch empfohlen.

§. 191. Chinone. Dieselben leiten sich von den Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe ab, indem je zwei Wasserstoffatome derselben

durch zwei Sauerstoffatome vertreten sind, die unter sich wieder durch je eine Affinität verbunden sind. Durch reducirende Substanzen werden sie leicht wieder in Phenol verwandelt. Das Chinon,

$$C_6 H_4 O_2 = C_6 H_4 \begin{matrix} \diagup O \\ \mid \\ \diagdown O \end{matrix},$$

ist ein Körper, der sich durch Oxydation vieler anderer Verbindungen bildet, häufig auch bei der Destillation von Pflanzenstoffen mit Schwefelsäure entsteht. Es bildet goldgelbe, glänzende, jodähnlich riechende Nadeln, schmilzt bei 116° und ist schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig. In kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich; die Haut färbt es braun; ist giftig. Wird seine Lösung mit einer unzureichenden Menge schwefliger Säure behandelt, so erhält man das in prachtvoll grün metallisch glänzenden Nadeln krystallisirende Chinhydron oder grüne Hydrochinon, $C_{12} H_{10} O_4$. — Das Phloron, $C_8 H_8 O_2$, erhält man durch Destillation des im Buchenholztheer enthaltenen Kreosots mit Schwefelsäure und Braunstein; sein Dampf reizt die Schleimhäute stark. Auf dieselbe Weise wird aus dem Thymol das Thymochinon, $C_{10} H_{12} O_2$, erhalten.

§. 192. Zwei und dreiatomige Phenole. Von Phenolen, die sich aus dem Benzol durch Vertretung von zwei Wasserstoffatomen durch Hydroxyl ableiten, also die Formel $C_6 H_4 (OH)_2$ haben, sind drei isomere Körper bekannt, es sind:

Das Hydrochinon; es entsteht durch Reduction des Chinons mittelst schwefliger Säure oder Jodwasserstoff, außerdem durch trockene Destillation der Chinasäure ꝛc. Es bildet farblose, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Prismen, die bei 177,5° schmelzen; es sublimirt theilweise unzersetzt, ein Theil zerfällt dabei in Chinon und Wasser. Bei der Oxydation giebt es Chinon.

Das Brenzcatechin findet sich im Kino sowie in einigen Blättern; künstlich kann es auf sehr verschiedene Weise erhalten werden; besonders häufig tritt es als Produkt der trocknen Destillation vieler Pflanzenextracte (Kino, Catechu ꝛc.) auf, bildet sich auch beim längeren Erhitzen von Cellulose und anderen Kohlehydraten mit Wasser auf 200°. Es krystallisirt in farblosen Säulen, riecht schwach, ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, schmilzt bei 112° und siedet bei 240—245°, wobei es ohne Zersetzung in glänzenden Blättchen sublimirt. Die alkalische Lösung nimmt aus der Luft Sauerstoff auf und färbt sich dabei erst grün, dann schwarz; Eisenchlorid färbt es dunkelgrün; alkalische Kupferlösung wird durch Brenzcatechin reducirt. — Wird das Brenzcatechin mit Kalihydrat und methylschwefelsaurem Kalium erhitzt, so entsteht daraus ein Körper, der sich bei der trocknen Destillation des Guajacharzes findet und außerdem auch im Buchenholztheer enthalten ist, das Guajacol, $C_7 H_8 O_2 = C_6 H_4 \begin{matrix} \diagup O . CH_3 \\ \diagdown OH \end{matrix}$. Es ist eine farblose, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, die wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich ist, bei 200° siedet, und mit Alkalien schön krystallisirende Salze bildet.

Das Resorcin entsteht aus sehr vielen Harzen, wenn schmelzendes Kalihydrat auf dieselben einwirkt; farblose Tafeln oder Säulen; schmeckt süßlich kratzend, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schmilzt bei 104° und siedet bei 271°, sublimirt aber schon bei niederer Temperatur. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung schwarzviolett. Die Trinitroverbindung des Resorcins (Oxypikrinsäure) bildet sich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf viele sogenannte Gummiharze. Es bildet blaßgelbe, in Wasser schwer lösliche Prismen; seine Salze explodiren beim Erhitzen heftig. — Die Harze vieler Umbelliferen liefern bei der trocknen Destillation das dem Chinon isomere Umbelliferon, farblose, in kaltem Wasser wenig, in heißem, sowie in Alkohol und Aether leicht lösliche Prismen, die von schmelzendem Kalihydrat in Resorcin umgewandelt werden.

§. 193. Das Orcin, $C_7 H_8 O_2$, ist ein Bestandtheil vieler zum Färben verwandter Flechtenarten, in welchen es theils unmittelbar enthalten ist, theils einen Bestandtheil gewisser diesen Flechten charakteristischer Säuren ausmacht. Zu seiner Darstellung kocht man die betreffenden Flechten längere Zeit mit Kalkmilch, filtrirt, fällt den Kalk mit Kohlensäure, verdampft und zieht den Rückstand mit Alkohol oder Benzol aus. Es bildet große farblose, vierseitig prismatische Krystalle, ist leicht in Wasser, desgleichen in Alkohol und Aether löslich, schmeckt sehr süß, schmilzt wasserhaltig bei 58°, wasserfrei bei 86°, bei 290° verflüchtigt es sich und sublimirt unzersetzt zu nadelförmigen Krystallen. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung tief violett. — Durch Zusammenwirken von Ammoniak und Sauerstoff bei Gegenwart von Wasser auf Orcin nimmt dieses eine tiefrothe Färbung an, indem es sich in Orceïn, $C_7 H_7 NO_3$, verwandelt. Dieser in Wasser und Alkohol wenig lösliche Farbstoff löst sich in Weingeist mit scharlachrother, in Ammoniak mit purpurrother, in Alkalien mit violetter Farbe. Die alkalischen Lösungen geben mit Metallsalzen purpurfarbene Niederschläge. Hierauf beruht die Anwendung vieler Flechten zur Bereitung von Farben, z. B. Orseille, Persio, Lackmus, indem man die Flechten mit faulendem Harn und Kalk gemischt längere Zeit der Luft aussetzt. — Neben dem Orcin kommt in einzelnen Flechten, besonders Usnea-Arten, das Beta-Orcin, $C_8 H_{10} O_2$, vor, welches sich aus der Usninsäure bildet.

§. 194. Dreiatomige Phenole, $C_6 H_6 O_3$. Pyrogallol, Pyrogallussäure. Sie entsteht aus der Gallussäure beim Erhitzen für sich auf 210—220° oder mit Wasser in einem verschlossenen Gefäße auf 200—220°. Zu ihrer Sublimation aus Gallussäure kann man sich folgenden Apparates bedienen, der auch zu vielen anderen ähnlichen Sublimationen verwandt werden kann: In einem flachen gußeisernen Topfe, etwa 3—4 Zoll tief und 18—24 Zoll weit, wird die zu sublimirende Substanz (also in unserem Falle die Gallussäure oder auch ein bis zur Trockne abgedampftes Galläpfelextract) einen halben Zoll hoch ausgebreitet, die Oeffnung des Topfes mit Filtrirpapier bedeckt, dieses um den Rand des Topfes festgeklebt, und mit vielen feinen Nadelstichen durchlöchert; sodann deckt man einen 12—18 Zoll hohen Papierhut

darüber und erhitzt den Topf durch ein untergesetztes Sand- oder Metallbad bis zu der nöthigen Temperatur. Die Dämpfe der Pyrogallussäure gehen durch das Papier und verdichten sich in dem Papierhut, während das den Topf bedeckende Filtrirpapier die zugleich entstandenen brenzlichen Oele zurückhält. Die Pyrogallussäure schmilzt bei 115°, und sublimirt bei 210° in weißen blättrigen und spießigen Krystallen; sie ist geruchlos; löst sich in $3\frac{1}{2}$ Theilen Wasser, desgleichen leicht in Alkohol und Aether; die wässerige Lösung wirkt nicht auf den Lackmusfarbstoff, schmeckt bitter und ist giftig. Mit Eisenoxydulsalzen giebt sie schwarzblaue, mit Eisenoxydsalzen dunkelbraune Färbungen. Sie reducirt die Oxyde der edlen Metalle. Die concentrirte Lösung färbt, vermöge ihrer Zersetzungsprodukte, das Haar und die Haut schwarz. Die alkalische Lösung nimmt aus der Luft rasch Sauerstoff auf und zersetzt sich in Kohlensäure, Essigsäure und braune amorphe Substanzen. Dieser Eigenschaft wegen findet die Pyrogallussäure in der analytischen Chemie Anwendung zur Entfernung von Sauerstoff aus Gasgemischen.

Der Pyrogallussäure isomer ist das Phloroglucin, welches beim Erhitzen verschiedener Glycoside und Harze mit Kalihydrat entsteht. Es zeichnet sich durch süßen Geschmack aus; bildet rhombische Krystalle mit 2 Mol. Krystallwasser, welches es beim Liegen an der Luft sowie beim Erhitzen auf 100° verliert; schmilzt bei 220°, und ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Mit Ammoniak erhitzt giebt es Phloramin, $C_6 H_7 NO_2$; dünne glänzende Blättchen, deren Lösung sich an der Luft braun färbt. Mit Säuren giebt es gut krystallisirende Salze.

Alkohole.

§. 195. Diese Alkohole verhalten sich in jeder Beziehung den Alkoholen der Sumpfgasreihe analog. Sie sind den Phenolen isomer, es sind aber die Hydroxylgruppen in ihnen nicht an Stelle von Wasserstoffatomen des Benzolkerns getreten, sondern sie ersetzen den Wasserstoff der Methyl-, Aethyl- u. s. w. Moleküle. Bei der Oxydation geben sie zuerst Aldehyde, dann Säuren. Ihre zusammengesetzten Aether kommen vielfach in der Natur vor.

Benzylalkohol, Benzalkohol, $C_7 H_8 O$, findet sich in dem aus Mexico und Peru stammenden Peru- und Tolubalsam, aber nicht frei, sondern als Aether der Benzoësäure und Zimmtsäure. Er wird gewöhnlich aus seinem Aldehyd, dem Bittermandelöl (s. dieses), dargestellt, indem man zu einer Lösung desselben in 3 Raumtheilen Alkohol 5—6 Vol. starke alkoholische Kalilösung setzt, wodurch es in Benzylalkohol und benzoësaures Kalium zerlegt wird, welches letztere durch Zusatz von Wasser gelöst wird. Nachdem darauf der Alkohol abdestillirt ist, wird der Rückstand mit Aether geschüttelt, und der beim Verdunsten des Aethers zurückbleibende Benzylalkohol rectificirt. Farblose ölige Flüssigkeit, schwach angenehm riechend, von 1,063 spec. Gew.; siedet bei 207° und wird

bei — 18° noch nicht fest. — Von Oxydationsmitteln wird er erst in Bittermandelöl, dann in Benzoësäure verwandelt; mit gasförmiger Salzsäure giebt er Benzylchlorid, mit concentrirter Kalilauge destillirt zerfällt er in Benzoësäure und Toluol; von wasserentziehenden Körpern, wie Schwefelsäure ꝛc. wird er verharzt. — Die zusammengesetzten Aether sowie die übrigen Derivate des Benzylalkohols bieten für unsere Zwecke kein Interesse.

Eine Sauerstoffverbindung des Benzylalkohols (Oxybenzylalkohol) ist das Saligenin, $C_7 H_8 O_2$, also isomer mit Orcin und Guajacol; es entsteht bei der durch Emulsin oder Speichel bewirkten Spaltung des Salicins (s. Glycoside), nach dessen Genuß es sich auch im Harn findet. Es wird am besten bereitet, indem man ein Gemisch von 50 Theilen Salicin, 200 Theilen Wasser und 3 Theilen Emulsin 12 Stunden lang einer Temperatur von 40° aussetzt: es scheidet sich beim Erkalten ein Theil des Saligenins in Krystallen ab; die von den Krystallen abfiltrirte Flüssigkeit schüttelt man mit Aether, welcher aus der wässerigen Lösung das Saligenin aufnimmt und es beim Verdunsten absetzt. Es krystallisirt in farblosen perlmutterglänzenden rhomboïdalen Tafeln, welche bei 82° schmelzen und bei 100° ohne Zersetzung theilweise sublimiren. In Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich; die Lösung ist neutral und lenkt die Polarisationsebene nicht ab; von basisch essigsaurem Blei wird sie gefällt, von Eisenoxydsalzen indigoblau gefärbt. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird es unter Ausscheidung von Wasser in Saliretin, $C_{14} H_{14} O_3$, verwandelt, weshalb auch letzteres sich sogleich aus Salicin bildet, wenn man wässerige Säuren bei erhöhter Temperatur darauf wirken läßt. Das Saliretin ist eine weiße oder gelbliche Masse von harzigem Ansehen, unlöslich in Wasser und wässrigem Ammoniak, löslich in Alkohol, Aether, Kalilauge und concentrirter Essigsäure; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich ebenso wie Salicin und Saligenin mit charakteristischer rother Färbung. Durch Einwirkung verdünnter Salpetersäure, überhaupt verschiedener oxydirender Agentien, wird Saligenin sowohl wie Saliretin in salicylige Säure umgewandelt, durch Schmelzen mit Alkalihydraten unter Wasserstoffentwickelung in Salicylsäure, Umwandlungen, die ganz an den Uebergang des Alkohols in Aldehyd und Essigsäure erinnern.

Der Cuminalkohol, $C_{10} H_{14} O$, entsteht in ähnlicher Weise wie der Benzylalkohol aus Bittermandelöl, aus dem im Römisch-Kümmelöl enthaltenen Cuminaldehyd; farblose, aromatisch riechende, brennend schmeckende Flüssigkeit, die bei 243° siedet, in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniß mischbar ist; giebt mit alkoholischem Kali Cymol und Cuminsäure.

Ein anderer hierher gehörender Alkohol, der Sycocerylalkohol, $C_{18} H_{30} O$, findet sich als Essigsäureäther im Harze von Ficus rubiginosa, und zwar in dem in kaltem Alkohol unlöslichen Theile dieses Harzes, aus dem der Aether durch heißen Alkohol ausgezogen werden kann. Dieser Aether bildet farblose Tafeln, schmilzt bei 118—120° und giebt mit alkoholischer Kalilauge behandelt den Alkohol, der bei 90°

schmilzt, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether löslich ist, und sich nur theilweise unzersetzt verflüchtigt.

Aldehyde.

§. 196. Benzaldehyd, Bittermandelöl, $C_7 H_6 O$. Es bildet sich hauptsächlich aus dem in den bitteren Mandeln enthaltenen Amygdalin (s. Glycoside) durch Einwirkung verdünnter Säuren oder eines ebenfalls in den Mandeln enthaltenen eiweißartigen Körpers, des Emulsins, wobei sich das Amygdalin in Blausäure, Zucker und Bittermandelöl spaltet. Seine Darstellung beruht darauf, daß man amygdalinhaltige Pflanzentheile mit Wasser destillirt; gewöhnlich bedient man sich dazu der bitteren Mandeln, welche, wenn man sie mit Wasser zerquetscht, und den Brei nach einiger Zeit der Destillation unterwirft, blausäurehaltiges Bittermandelöl und ein aus einer wässerigen Lösung von Blausäure und Bittermandelöl bestehendes Destillat geben. Um das Destillat von Blausäure zu befreien, wird es mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium, mit welchem das Benzaldehyd ähnlich allen übrigen Aldehyden eine krystallinische Verbindung giebt, geschüttelt. Die so erhaltenen Krystalle werden durch Abpressen und Waschen mit Alkohol gereinigt und durch Destillation mit kohlensaurem Natrium zersetzt. Außerdem bildet sich das Bittermandelöl auf mannigfache Weise aus den verschiedensten Benzolderivaten: durch Oxydation des Benzylalkohols mit Salpetersäure, aus Benzylchlorid und Salpetersäure, bei Einwirkung von Benzoësäuredampf auf erhitzten Zinkstaub, durch Reduction von Benzoësäure mit Natriumamalgam 2c. — Das Bittermandelöl ist eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit von 1,043 spec. Gew., siedet bei 180°, löst sich in 30 Theilen Wasser, in jedem Verhältniß in Alkohol und Aether; es schmeckt brennend und riecht charakteristisch blausäureähnlich. Mit der Luft in Berührung verwandelt es sich allmälig durch Aufnahme von Sauerstoff in Benzoësäure. Werden die Dämpfe durch ein mit Bimsteinstücken gefülltes glühendes Rohr geleitet, so zerfällt es in Benzol und Kohlenoxyd. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge liefert es Benzalkohol und Benzoësäure. Kommt es mit schmelzendem Kalihydrat in Berührung, so bildet sich unter Wasserstoffentwickelung benzoësaures Kalium. Mit wässerigen Alkalien in Berührung verwandelt es sich, besonders das unreine blausäurehaltige, in das ihm polymere Benzoïn, $C_{14} H_{12} O_2$; dasselbe ist farblos, geruch- und geschmacklos, krystallisirt in Prismen, schmilzt bei 133—134° und verdampft bei höherer Temperatur unzersetzt. Das Benzoïn entsteht auch durch Einwirkung von Salpetersäure auf Hydrobenzoïn, $C_{14} H_{14} O_2$, erhalten durch Behandlung von Bittermandelöl mit Natriumamalgam. — Durch oxydirende Einwirkung wird dem Benzoïn Wasserstoff entzogen und Benzil (Dibenzoyl), $C_{14} H_{10} O_2$, daraus gebildet, aus welchem wiederum durch Substitution von Wasserstoff 2c. viele interessante Verbindungen hervorgehen. — Concentrirtes Ammoniak verwandelt Bittermandelöl in Hydrobenzamid,

$C_{21}H_{18}N_2$, farblose, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Krystalle, die beim Kochen mit Wasser wieder in Ammoniak und Bittermandelöl zerfallen; wässerige Alkalien verwandeln es in das isomere Amarin, farblose glänzende, in Wasser unlösliche Prismen; giftig. Bei der trocknen Destillation entsteht daraus das ebenfalls isomere Lophin.

§. 197. Salicylaldehyd, salicylige Säure, $C_7H_6O_2$, findet sich in allen Theilen der krautartigen Spiräen, in Crepis foetida und in den Larven von Chrysomela populi, entsteht außerdem bei der Oxydation von Salicin, Saligenin, Populin ꝛc., erscheint im Harn nach Genuß von Salicin. Zu seiner Darstellung wird Salicin mit Schwefelsäure und chromsaurem Kalium destillirt. Es ist ein farbloses Oel von stark aromatischem bittermandelölartigem Geruch und brennendem Geschmack; es erstarrt bei — 20° und siedet bei 196°; in Wasser schwer, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich; brennt mit leuchtender, stark rußender Flamme. Seine wässerige Lösung wird durch Eisenoxydsalze selbst bei großer Verdünnung noch violett gefärbt. Mit Alkalien giebt es krystallisirende Verbindungen; das Kaliumsalz erzeugt in Silberlösung einen Silberspiegel.

Anisaldehyd, $C_8H_8O_2$, entsteht bei der Oxydation der ätherischen Oele von Anis, Fenchel, Sternanis ꝛc. durch verdünnte Salpetersäure oder Schwefelsäure und chromsaures Kalium; es bildet sich aus dem in diesen Oelen enthaltenen Anethol, $C_{10}H_{12}O$. Farbloses, gewürzhaft riechendes Oel von 1,12 spec. Gew., es siedet bei 248°. — In dem Oel des römischen Kümmels und der Cicuta virosa ist neben Cymol das Cuminaldehyd oder Cuminol, $C_{10}H_{12}O$, enthalten. Man erhält es, indem man das Oel mit saurem schwefligsaurem Natrium schüttelt und die erhaltenen Krystalle nach dem Reinigen mit kohlensaurem Natrium zersetzt. Angenehm riechendes, farbloses, bei 237° siedendes Oel.

Säuren.

Die Zahl der sich vom Benzol und seinen Derivaten ableitenden Säuren ist eine sehr große; es giebt ein- und mehrbasische, ein- und mehratomige. Die wichtigsten dieser Säuren sind folgende.

§. 198. Benzoësäure, $C_7H_6O_2$. Sie findet sich im Benzoëharze und vielen anderen ähnlich aromatisch riechenden Harzen oder Balsamen, besonders in dem Perubalsam, Tolubalsam, im Harze von Xanthorrhoea hastilis, ferner im Drachenblute, Storax, Guajacharze, in der Vanille, in den Samen von Evonymus europaeus, in Anthoxanthum odoratum, im Waldmeister (Asperula odorata); besonders bemerkenswerth ist auch ihr Vorkommen im Harn als Zersetzungsprodukt der Hippursäure. Ihre Entstehung aus Bittermandelöl durch Oxydation ist bereits erwähnt; ebenso läßt sie sich aus verschiedenen anderen Benzolverbindungen hervorbringen; desgleichen aus dem Zimmtöl und der Zimmtsäure; ferner aus Cumol, aus verschiedenen Eiweißstoffen; auch ist

sie unter den Produkten der trocknen Destillation der Chinasäure enthalten. Aus dem Benzol entsteht sie durch Oxydation mittelst Schwefelsäure und Braunstein. — Das gewöhnliche Material zur Darstellung der Benzoësäure ist Benzoëharz: dasselbe wird entweder in einem flachen eisernen Topfe (vgl. die Darstellung der Pyrogallussäure), welcher mit Filtrirpapier überspannt und mit einer Tüte von Packpapier überdeckt ist, erhitzt, bis die Benzoësäure durch das die brenzlichen Oele zurückhaltende Filtrirpapier in den Raum unter der Tüte sublimirt ist (die so gewonnene Säure enthält eine geringe Menge eines vanilleartig riechenden Stoffes beigemengt); oder die Darstellung geschieht auf nassem Wege, indem man das gestoßene Harz einige Mal mit Kalkmilch auskocht, die filtrirte Lösung des benzoësauren Calciums bis zu gehöriger Concentration abdampft und dann kochend mit Salzsäure übersättigt, aus welcher Lösung dann die Benzoësäure beim Erkalten sich abscheidet. — Seitdem man weiß, daß Hippursäure sich durch Kochen mit starken Säuren oder Alkalien in Benzoësäure und Glycocoll spalten läßt, ist sie ein beachtenswerthes Material zur Darstellung der Benzoësäure geworden. — Die Benzoësäure ist farblos, krystallisirt in glänzenden Nadeln und Blättchen (die Grundform der Krystalle ist ein gerades rhombisches Prisma), schmilzt bei 120,5°, verflüchtigt sich bei stärkerem Erwärmen, bis sie bei 250° siedet; ihre Dämpfe reizen stark die Schleimhäute; übrigens verflüchtigt sie sich schon mit Wasserdämpfen; zur Auflösung erfordert sie 200 Theile kalten Wassers, von kochendem Wasser nur 20 Theile, von siedendem absolutem Alkohol 1 Theil, von kaltem Alkohol 2, von Aether 25 Theile; aus ihrer Lösung in Schwefelsäure wird sie durch Wasser wieder gefällt; die wässerige Lösung schmeckt sauer. Ihre Salze, die meistens in Wasser löslich sind, geben mit Eisenchlorid einen röthlichen Niederschlag. Die Benzoësäure dient hauptsächlich als Arzneimittel. — Leitet man den Dampf der Benzoësäure durch ein mit Bimsteinstücken gefülltes glühendes Rohr oder über glühendes Eisen, so zerfällt sie in Benzol und Kohlensäure. Dieselbe Zersetzung erleidet sie durch Destillation mit Kalk, an welchen die entstehende Kohlensäure gebunden wird. — Durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Benzoësäure oder von Chlor auf Bittermandelöl entsteht das Benzoylchlorid, $C_6 H_5 C OCl$, eine farblose, bei 199° siedende Flüssigkeit von äußerst reizendem Geruch, welche schon an feuchter Luft in Benzoësäure und Salzsäure zerfällt. — Benzoësäure-Anhydrid, $C_7 H_5 O_2 O$, erhält man, wenn man trockenes benzoësaures Natrium und Chlorbenzoyl auf 130° erwärmt; es bilden sich dabei keine anderweitigen Produkte außer Chlornatrium, welches durch Wasser entfernt werden kann. Die Substanz bildet schiefe Prismen, schmilzt bei 33°, verflüchtigt sich bei höherer Temperatur (310°) unzersetzt, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich; die Auflösungen verhalten sich durchaus neutral; durch kochendes Wasser, noch rascher durch heiße Ammoniakflüssigkeit verwandelt es sich wieder in Benzoësäure. Mit Salzsäure giebt es Benzoësäure und Benzoylchlorid. — Von verdünnter Salpetersäure wird Benzoësäure selbst in der Wärme kaum afficirt; durch rauchende Salpetersäure wird sie in Metanitro-

benzoësäure verwandelt; diese giebt, mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure behandelt, Dinitrobenzoësäure. Mit rauchender Schwefelsäure, noch besser mit Schwefelsäure-Anhydrid bildet sie Sulfobenzoësäure, $C_7 H_6 SO_5$, eine zweibasische, krystallinische, sehr zerfließliche Säure.

§. 199. Zu den mit der Benzoësäure in nahem Zusammenhange stehenden Verbindungen gehört die Hippursäure (Benzoylglycocoll), $C_9 H_9 NO_3$, so benannt, weil sie zuerst im Pferdeharn entdeckt wurde. Sie ist einer von den gewöhnlichen Bestandtheilen des Harns aller Pflanzenfresser, und in geringer Menge fast constant auch im menschlichen Harn enthalten. An ihrer Bildung im thierischen Organismus scheinen immer zuvor schon vorhandene oder durch den Stoffumsatz im Thierkörper entstehende Benzolverbindungen Antheil zu haben. Welche Futterbestandtheile der grasfressenden Thiere das Material zur Hippursäurebildung liefern, hat bis jetzt nicht festgestellt werden können, wohl aber weiß man, daß der Harn nach Maßgabe der Menge von Benzoësäure, welche dem Organismus durch die Nahrung zugeführt wird, reicher an Hippursäure wird; früheren Untersuchungen gegenüber, nach welchen die Leber als der Bildungsherd der Hippursäure anzusehen war, scheint es durch neuere Versuche wahrscheinlich gemacht zu sein, daß ihre Bildung erst in den Nieren erfolgt. Das constante und verhältnißmäßig reichliche Vorkommen der Hippursäure im Harn pflanzenfressender Thiere und ihr Nichtvorhandensein im Harn der Fleischfresser, desgleichen der Omnivoren nach dem ausschließlichen Genuß animalischer Nahrung, und die nahe chemische Beziehung der Benzoësäure zu den Benzolverbindungen läßt vermuthen, daß in dem Futter der Pflanzenfresser, also überhaupt in den Pflanzen, Benzolverbindungen allgemeiner verbreitet sind, oder daß dieselben bei der Assimilation der vegetabilischen Futterstoffe vermöge der dem Assimilationsprocesse im Körper der Pflanzenfresser zu Grunde liegenden chemischen Energie aus gewissen anderweitigen Bestandtheilen des Futters sich bilden. Man will bei einem und demselben Thiere eine gewisse Abhängigkeit der Hippursäure-Menge im Harn von den auf die Energie des Stoffumsatzes im Körper influirenden Bedingungen, namentlich von der Muskelthätigkeit bemerkt und u. a. gefunden haben, daß bei Pferden nach angestrengter Arbeit die Hippursäure reichlicher auftrat, als wenn sie ruhig im Stall gestanden hatten. Diesen Beobachtungen entgegen hat Schulze die Hippursäure im Harn bei Schafen, welche im Stalle gefüttert wurden, beträchtlich vermehrt gefunden gegen diejenigen, welche auf der Weide gingen, wobei es aber noch dahingestellt bleibt, ob diese Differenz von dem Gegensatz der Ruhe zur Bewegung oder vielmehr von dem Unterschiede des Futters, ob es nämlich trocknes Heu oder frisches Weidefutter war, abhing. Bei einem zum Zwecke eines besonderen Versuchs unbeweglich in einem Kasten detinirten Hammel, welcher mit trocknem Wiesenheu gefüttert wurde und daneben verhältnißmäßig nur wenig Wasser bekam, zeigte sich die Menge der Hippursäure so gesteigert, daß der unabgedampfte Harn nach Zusatz von Salzsäure zu einem dicken Brei von Hippursäurekrystallen erstarrte, welche die

übrige Harnflüssigkeit einschlossen. Angaben über den durchschnittlichen Gehalt des Harns verschiedener Thiere an Hippursäure sind daher sehr unzuverlässig. Bevor die Hippursäure durch Liebig entdeckt und als Bestandtheil des Kuh- und Pferdeharns nachgewiesen war, hielt man die Benzoësäure für einen constanten Bestandtheil des Harns dieser Thiere; es findet sich auch wirklich zuweilen statt der Hippursäure oder neben derselben Benzoësäure vor, ohne daß letztere bei den mit dem Harne vorgenommenen Proceduren erst durch Zersetzung aus Hippursäure entstand; wohl aber ist es nicht unwahrscheinlich, daß eine solche Zersetzung beim Verweilen des Harns in der Blase stattgefunden hatte, also doch ursprünglich nicht Benzoësäure, sondern Hippursäure von den Nieren secernirt war.

Die Darstellung der Hippursäure geschieht am besten so, daß man, wo verschiedene Kühe oder Pferde zur Hand sind, diejenigen aussucht, deren Harn sich relativ reich an Hippursäure erweist, indem aus demselben, ohne vorausgegangene Concentrirung durch Abdampfen, nach Uebersättigung mit Salzsäure Hippursäure sich abscheidet. Man erspart dadurch das so lästige Abdampfen und erhält reinere Krystalle, welche durch Umkrystallisiren aus heißem Wasser unter Benutzung von Thierkohle von dem adhärirenden Farbstoffe und sonstigen Verunreinigungen leicht befreit werden. Enthält der Harn so wenig Hippursäure, daß man ihn, um dieselbe durch Uebersättigung mit Salzsäure zu fällen, erst auf $^7/_8$ seines Volumens abdampfen muß, so erhält man ein Produkt, welches sich von den verunreinigenden Beimengungen schwer befreien läßt. Am besten reinigt man die Säure, indem man sie nach dem Abwaschen mit kaltem Wasser mit Chlorwasser digerirt und in der Siedehitze darin löst; nach dem Erkalten scheiden sich reine Krystalle ab. — Um kleine Mengen Hippursäure z. B. im menschlichen Harn nachzuweisen, wird derselbe im Wasserbade bis zu dünner Syrupsconsistenz abgedampft, mit Salzsäure vermischt, das Gemisch mit dem zehnfachen Volum Aether geschüttelt, von der klar abgegossenen ätherischen Lösung der Aether abdestillirt; aus dem Rückstande scheidet sich beim langsamen Verdampfen die Hippursäure in Krystallen ab, welche durch ihr charakteristisches Verhalten unter dem Mikroskope zu unterscheiden sind. Man kann auf diese Weise aus Harnmengen von kaum mehr als 1 Gramm, indem man sie in einem Uhrglase durch eine daruntergehaltene kleine Flamme und durch lebhaftes Darüberblasen beschleunigt verdampft, den Rückstand mit etwas Salzsäure in ein kleines Probirglas spült und dann wieder in der angegebenen Weise mit Aether behandelt, innerhalb einer Viertelstunde unzweideutige mikroskopische Hippursäurekrystalle erhalten. — Künstlich erhält man die Hippursäure durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Glycocoll-Zink (welches sich aus einer heißen Lösung von Zinkoxyd in Glycocolllösung krystallinisch abscheidet) bei 120°, sowie durch Einwirkung von Benzamid auf Chloressigsäure.

Eigenschaften und Zersetzungsprodukte. Die Hippursäure krystallisirt leicht in manchmal bis zu zolllangen farblosen schmalen Säulen, schmilzt in gelinder Wärme und zersetzt sich gegen 250° in ver-

schiedene Produkte, unter denen Benzoësäure, Benzonitril und Blausäure. Zu ihrer Auflösung erfordert sie 600 Theile kaltes Wasser; aus Harn scheidet sie sich jedoch nur ab, wenn der Hippursäuregehalt desselben weit größer ist, als jenem Löslichkeitsverhältniß entspricht. In kochendem Wasser, desgleichen in Alkohol ist sie leicht, in Aether schwer löslich. Wenn der Harn sauer reagirt, so kann dies durch die Gegenwart freier Hippursäure bedingt sein. Sie ist eine schwache einbasische Säure; ihre meisten Salze sind in Wasser löslich. Beim Kochen mit starken Säuren und Alkalien zerfällt sie in Benzoësäure und Glycocoll; dieselbe Zersetzung erleidet sie auch durch Fermentationswirkung, wie sie u. a. beim Faulen des Harns stattfindet. Mit salpetriger Säure giebt sie Benzoylglycolsäure, $C_9 H_8 O_4$. — Hipparaffin, $C_8 H_7 NO$, nennt man die durch Schwerzersetzbarkeit und überhaupt ihr indifferentes Verhalten ausgezeichnete Verbindung, in welche sich die Hippursäure umwandelt, wenn dieselbe der Einwirkung eines Gemisches von Schwefelsäure und Bleisuperoxyd unterworfen wird. — Wegen der Leichtigkeit, womit aus der Hippursäure Benzoësäure gewonnen werden kann, hat man dieselbe mit Recht als Material zur Darstellung dieses Präparates empfohlen und vielfach angewandt.

§. 200. Salicylsäure, $C_7 H_6 O_3 = C_6 H_4 \langle {}^{OH}_{CO\,.\,OH}$. Sie findet sich in den Blüthen der Spiraea ulmaria und als Methyläther in dem sogenannten Wintergrünöl (von Gaultheria procumbens) und in dem Oele der Monotropa hypopitys. Ihre Bildungsweise ist eine sehr mannigfache: durch Oxydation entsteht sie aus dem Saligenin und der salicyligen Säure, ferner bildet sie sich aus dem Salicin durch Schmelzen mit Kalihydrat. Früher wurde sie hauptsächlich aus dem Gaultheria-Oel gewonnen, jetzt stellt man sie fabrikmäßig dar durch Einwirkung von Kohlensäure auf Phenol bei Gegenwart von Natrium. Sie bildet farb- und geruchlose Prismen von süßlich saurem Geschmack, die sich wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser, Alkohol und Aether lösen, bei 156° sieden und sich bei vorsichtigem Erhitzen auf 200° sublimiren lassen; schnell und stärker erhitzt zerfällt die Salicylsäure in Phenol und Kohlensäure. Von Chromsäure wird sie ganz zu Kohlensäure oxydirt. Ihre Lösung wird sowie die ihrer Salze von Eisenchlorid tief blauviolett gefärbt. Die Salicylsäure ist einbasisch und bildet beständige Salze; unter Umständen kann auch der Hydroxylwasserstoff durch ein Metall vertreten werden, die so entstandenen Verbindungen sind aber sehr unbeständig und werden schon durch Kohlensäure zersetzt. — Die Salicylsäure wirkt außerordentlich stark antiseptisch, und da sie nicht giftig ist, kann sie mit gutem Erfolge zur Conservirung von Nahrungsmitteln verwandt werden; auch in der Chirurgie findet sie vielfache Anwendung an Stelle der Carbolsäure, so daß sie in großen Mengen dargestellt wird. — Durch Behandeln von Salicylsäure, Indigo oder Salicin mit Salpetersäure bildet sich die Nitrosalicylsäure oder Anissäure, $C_7 H_5 (NO_2) O_3$, die sich beim Kochen in Pikrinsäure umwandelt, und durch reducirende Agentien in Amidosalicylsäure übergeführt wird. — Ihrer Constitution nach

ist die Salicylsäure anzusehen als Oxybenzoësäure, und zwar ist sie die Ortho-Verbindung; die Metaverbindung sowohl wie die Paraverbindung sind beide bekannt; letztere entsteht aus Anissäure, vielen Harzen und anderen Verbindungen beim Schmelzen mit Kalihydrat. Als die Aethyl-Amido-Verbindung der Paraoxybenzoësäure sieht man das Tyrosin, $C_9 H_{11} NO_3$, an, einen Körper, der sich in einzelnen thierischen Geweben, besonders in der Leber und der Bauchspeicheldrüse findet und sich neben Leucin bei der Fäulniß vieler eiweißartiger Substanzen, Harn, Wolle rc. bildet, daher auch im faulenden Käse vorkommt, welchem Vorkommen es seinen Namen verdankt. Auch beim Behandeln der genannten Stoffe mit verdünnten Säuren entsteht es, und darauf gründet sich seine Darstellung: Man kocht Hornspäne 16 Stunden lang mit mäßig verdünnter Schwefelsäure, neutralisirt mit Kalkmilch, verdampft auf die Hälfte, säuert mit Schwefelsäure an und versetzt mit Bleiweiß. Die erhaltene Lösung wird zur Entfernung des Bleis mit Schwefelwasserstoff behandelt, und zur Krystallisation abgedampft. Wenn es in faulenden Körpern vorkommt, ist es häufig sofort an den körnigen Concretionen zu erkennen, welche es bildet, und welche sich unter dem Mikroskope aus concentrisch gruppirten, in Aether unlöslichen Nadeln bestehend erweisen. Aus der heißen wässerigen Lösung scheidet es sich in perlmutter- oder seideglänzenden Nadeln ab, welche in Alkohol und Aether unlöslich, in kaltem Wasser schwer löslich, in Alkalien und stärkeren Säuren leicht löslich sind. Beim Erhitzen zersetzt es sich und riecht nach angebranntem Horn; dabei wird besonders Phenol gebildet. Bei Einwirkung von Salpetersäure giebt es Nitrotyrosin, neben dem noch ein rother Farbstoff, Erythrosin, entsteht. Seine Lösung färbt sich beim Erwärmen mit salpetersaurem Quecksilberoxydul roth und giebt einen rothbraunen Niederschlag, ein Verhalten, welches man zur Erkennung von Tyrosin benutzt.

§. 201. Wird eine mit Salzsäure versetzte wässerige Lösung von blausäurehaltigem Bittermandelöl längere Zeit (30—36 Stunden) am aufwärts gerichteten Kühler auf 90° erhitzt, so entsteht neben Salmiak die Mandelsäure, $C_8 H_8 O_3$, welche man vom Salmiak trennt, indem man den zur Trockne verdampften Rückstand mit Aether auszieht; sie krystallisirt in Tafeln oder Prismen und ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich; schmeckt und reagirt stark sauer. Mit Salpetersäure giebt sie Benzoësäure und Kohlensäure; im Harn erscheint sie als Hippursäure wieder.

Die Phloretinsäure, $C_9 H_{10} O_3$, entsteht neben Phloroglucin bei der Behandlung des Phloretins mit Kalilauge; sie krystallisirt in langen farblosen Prismen, ist von herbsäuerlichem Geschmack, schmilzt bei 128—130°; sie liefert neutrale leicht krystallisirbare Salze; das Ammoniumsalz färbt sich an der Luft roth; durch Chlorkalk wird die Phloretinsäure rothblau, durch Eisenchlorid grün gefärbt. — Isomer mit der Phloretinsäure ist die im Steinklee (Melilotus officinalis) theils frei, theils an Cumarin gebunden vorkommende Melilotsäure. Dargestellt wird sie entweder aus dem Steinklee oder durch Behandlung von Cumarin mit Natriumamalgam. Sie bildet große farblose Nadeln, riecht

aromatisch, schmeckt adstringirend sauer, ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schmilzt bei 82°, und bildet leicht krystallisirbare Salze. Beim Erhitzen zerfällt sie in Wasser und ihr Anhydrid.

Von Säuren mit der Zusammensetzung $C_7 H_6 O_4$ sind zwei bekannt, die Oxysalicylsäure und die Protocatechusäure; die letztere entsteht neben anderen Verbindungen beim Schmelzen vieler Harze mit Kalihydrat; sie schmilzt bei 199° und zerfällt bei höherer Temperatur in Kohlensäure und Brenzcatechin. Eisenchlorid färbt ihre Lösung dunkel blaugrün, bei Gegenwart von wenig Soda prächtig blau; ihre Salze geben mit Eisenoxydulsalzen violette Färbung.

Orsellinsäure, $C_8 H_8 O_4$, entsteht aus dem Erythrin beim Kochen mit Barytwasser: farblose, sauer und bitter schmeckende Prismen, löslich in Wasser und Alkohol; schmilzt bei 176° unter Zersetzung in Kohlensäure und Orcin. Ihre Lösung wird durch Chlorkalk vorübergehend tiefviolett, durch Eisenchlorid purpurviolett gefärbt. Das Erythrin, $C_{20} H_{22} O_{10}$, Zweifach-Orsellinsäure-Erythritäther, ist besonders in der zur Orseillefabrikation benutzten Roccella fuciformis, vielleicht auch in einigen anderen Flechtenarten enthalten; es wird durch kalte Kalkmilch aus den Flechten ausgezogen, die Lösung wird mit Kohlensäure zersetzt, und aus dem Niederschlage das Erythrin mit Alkohol ausgezogen. Farb-, geruch- und geschmacklose Nadeln mit $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser, ist in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich, schmilzt bei 137° und giebt beim Erhitzen u. a. Orcin, wird mit Alkalien an der Luft dunkelroth. Bei längerem Kochen mit Wasser geht es in Pikroerythrin, $C_{12} H_{16} O_7$, über, eine farblose, bitter schmeckende, in Wasser und Alkohol lösliche Verbindung; bei fortgesetztem Erhitzen zerfällt es endlich in Kohlensäure, Orcin und Erythrit.

Die Lecanorsäure, $C_{16} H_{14} O_7 + H_2 O$, findet sich in verschiedenen Farbeflechten, besonders Roccella tinctoria, Lecanora- und Variolaria-Arten, und kann aus diesen mit Aether oder Kalkmilch ausgezogen und durch Salzsäure gefällt werden. Farb-, geruch- und geschmacklose Nadeln, in Wasser fast unlöslich, reagirt sauer; giebt beim Kochen mit Wasser Orsellinsäure, später Orcin und Kohlensäure; Salpetersäure verwandelt sie in Oxalsäure; wird mit Eisenchlorid dunkelpurpurroth, mit Chlorkalk unbeständig tiefroth.

Säuren von der Zusammensetzung $C_9 H_{10} O_4$ sind:

Die Veratrumsäure, die sich im Sabadillsamen findet. Wird erhalten, indem man das aus den gepulverten Samen durch Auskochen mit Alkohol und etwas Schwefelsäure erhaltene Calciumsalz mit Salzsäure zersetzt; farblose Prismen, in kaltem Wasser schwer, in heißem und in Alkohol leicht löslich.

Everninsäure bildet sich neben Orsellinsäure aus der Evernsäure, $C_{17} H_{16} O_7$, welche in einer Flechte, Evernia Prunastri, vorkommt, durch Kochen mit Alkalien oder Barytwasser. — Aus dem Umbelliferon entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam die Umbellsäure, aus der Kaffeesäure auf ähnliche Weise die Hydrokaffeesäure. Beide Säuren reduciren Silber- und Kupferlösungen.

§. 202. Die Gallussäure, $C_7 H_6 O_5$, wurde 1785 von Scheele entdeckt. In den Galläpfeln ist nur eine geringe Spur enthalten; sie kommt aber fertig gebildet in vielen Pflanzen vor, und zwar meistens neben einer andern, dieser Pflanze eigenthümlichen Gerbsäure. Man hat sie u. a. gefunden im Sumach, d. i. den jüngeren Zweigen von Rhus coriaria, in den Knoppern oder den Fruchtkelchen von Quercus Aegylops, im Divi-Divi, d. i. den Hülsen von Caesalpina coriaria, in den Blumen von Arnica montana, in vielen Wurzeln und Rinden. Kommt sie neben Gerbsäure vor, so kann man sie am besten dadurch nachweisen, daß man die Gerbsäure zuerst durch Leimauflösung aus dem Pflanzenextract fällt, die filtrirte Flüssigkeit verdampft, den Rückstand mit Alkohol auszieht und den nach dem Verdampfen des Alkohols bleibenden Rückstand mit Aether behandelt, welcher die Gallussäure auflöst; durch Verdampfen des Aethers erhält man sie in Krystallen.

Die Darstellung der Gallussäure geschieht am besten aus der Gerbsäure der Galläpfel: das Pulver der letzteren wird mit etwas Wasser zu einem Brei angerührt, dieser, indem man das verdunstende Wasser immer wieder ersetzt, einen Monat lang bei 20—25° der Luft ausgesetzt, und die geschimmelte Masse dann mit kochendem Wasser ausgezogen; aus der Auflösung scheiden sich beim Erkalten unreine Gallussäure-Krystalle ab. Dieselben werden mit 8 Theilen kochendem Wasser wieder gelöst, die Auflösung durch Thierkohle gereinigt; man erhält alsdann beim Erkalten etwa $^1/_5$ des Gewichts der angewandten Galläpfel krystallisirte Gallussäure. — Will man statt dieses wohlfeilen, aber zeitraubenden Verfahrens reine Gerbsäure in Gallussäure umwandeln, so wird 1 Theil von jener mit 10 Theilen eines Gemisches von 1 Theil Schwefelsäure oder concentrirter Salzsäure und 5 Theilen Wasser einige Zeit gekocht: aus der heißen Auflösung scheidet sich die Gallussäure ab, deren Menge über $^4/_5$ der angewandten Gerbsäure beträgt.

Die Gallussäure krystallisirt in zarten farblosen seideglänzenden Nadeln, oder auch, bei langsamerem Ausscheiden aus der wässerigen Lösung, in zusammenhängenden Säulen. Die Krystalle sind geruchlos, enthalten ein Molekül Krystallwasser und verändern sich nicht in trockner Luft. Sie löst sich in 100 Theilen kaltem und 3 Theilen kochendem Wasser; daher scheidet sich aus einer heiß gesättigten Lösung der größte Theil der Säure, jedoch nur ziemlich langsam, beim Erkalten wieder ab. Die wässerige Lösung reagirt sauer und hat einen säuerlichen schwach zusammenziehenden Geschmack; sie fällt weder Pflanzenbasen noch Leimauflösung, erhält aber die Eigenschaft Leim zu fällen durch Gegenwart von Pflanzenschleim. Ob die Auflösung der Gallussäure bei Gegenwart von Schleimgummi auch fähig ist, die thierische Haut in Leder zu verwandeln, bedarf noch näherer Prüfung; für sich allein wirkt sie auf die thierische Haut nicht, und es wird daher eine Gerbsäurelösung um so unwirksamer für den Zweck des Gerbens, je mehr die darin enthaltene Gerbsäure sich in Gallussäure umwandelt. Da diese Umwandlung auch schon vor sich geht, wenn die gerbstoffhaltigen Materialien im feuchten Zustande sich selbst überlassen sind, so muß, sofern sie zur Gerberei be-

nutzt werden sollen, für ihre trockne Gewinnung und Aufbewahrung gesorgt werden. In Alkohol ist die Gallussäure ziemlich leicht, in Aether viel weniger löslich. — Die Gallussäure ist eine einbasische, vieratomige Säure, und bildet vier Reihen von Salzen, welche trocken und in saurer Lösung sehr beständig sind, in alkalischer Lösung aber schnell Sauerstoff anziehen und sich braun färben. Gegen Eisensalze verhält sich die Gallussäure ähnlich der Gerbsäure: gießt man Gallusgerbsäurelösung zu einem Eisenoxydulsalz, welches ganz frei von Eisenoxyd ist, so bleibt die Auflösung farblos, färbt sich aber in Berührung mit der Luft durch höhere Oxydation des Eisenoxyduls erst violett, dann röthlich, dann dunkelblau, bis sich zuletzt ein schwarzer Niederschlag bildet, welcher aus einer Verbindung von Gallussäure mit Eisenoxyd-Oxydul besteht. Dieselbe Verbindung entsteht durch Vermischen eines Eisenoxydsalzes mit Gallussäure, indem ein Theil des Eisenoxydes durch Gallussäure reducirt wird. Durch Kochen des Gemisches setzt sich bei Gegenwart von überschüssiger Gallussäure die Reduction fort, bis alles Eisenoxyd in Eisenoxydul verwandelt, und dadurch der schwarze Niederschlag wieder aufgelöst und die Flüssigkeit entfärbt ist. Bei der Benutzung der Gallussäure oder einer gallussäurehaltigen Gerbstofflösung, um damit kleine Mengen von Eisen in einer Flüssigkeit, etwa in einem Wasser, zu entdecken, muß man sich sehr vor der Täuschung hüten, welche durch das gleich zu erwähnende eigenthümliche Verhalten des kohlensauren Calciums bewirkt werden kann. — Aus Gold- und Silbersalzen werden die Metalle durch Gallussäurelösung reducirt, ein Verhalten, welches in der Photographie benutzt wird.

Erwärmt man ein Gemisch von 1 Theil Gallussäure mit 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure allmälig bis gegen 140°, und tröpfelt dasselbe, nachdem es wieder erkaltet ist, in kaltes Wasser, so schlägt sich ein rothbrauner körnig krystallinischer Körper, gemengt mit einem flockigen unkrystallinischen, nieder. Die Menge des ersteren beträgt, nachdem er durch Schlämmen von dem flockigen getrennt und mit kaltem Wasser ausgewaschen ist, über die Hälfte vom Gewichte der angewandten Gallussäure. Er unterscheidet sich in der Zusammensetzung von der Gallussäure durch 1 Molekül Wasser, welches er weniger enthält; seine Formel ist also $C_7 H_4 O_4 + H_2 O$. Er besitzt schwach saure Eigenschaften, und heißt darum und wegen seiner rothbraunen bis zinnoberrothen Farbe Rothgallussäure oder Rufigallussäure. Im reinen Zustande bildet diese kleine glänzende Krystalle, die bei 120° ihr Krystallwasser verlieren, und bei höherer Temperatur in zinnoberrothen Prismen sublimiren. In kaltem Wasser ist diese Säure unlöslich, in heißem Wasser, in Alkohol und Aether schwer löslich. Sie wird in der Färberei angewandt, da sie mit Thonerdesalzen gebeizte Zeuge schön roth färbt. — Salpetersäure wirkt auf die Gallussäure rasch zerstörend, indem sie dieselbe erst mit bräunlicher Farbe löst und dann in Oxalsäure verwandelt. — Ein Gemisch von Gallussäure mit einer überschüssigen Lösung von kohlensaurem Calcium in kohlensäurehaltigem Wasser färbt sich an der Luft nach einiger Zeit tief blau. Wird die Flüssigkeit erhitzt, so er-

scheint sie anfangs, während sich kohlensaures Calcium niederschlägt, farblos, alsbald aber wird sie blau, und durch Zusatz von Alkohol entsteht ein schwarzblauer flockiger Niederschlag.

§. 203. Die **Chinasäure**, $C_7 H_{12} O_6$, ist ein Bestandtheil der Chinarinden, in welchen sie theils an die Chinaalkaloïde, theils an Kalk gebunden vorkommt; außerdem findet sie sich in den Kaffeebohnen, im Heidelbeerkraute, in Galium mollugo und wahrscheinlich in vielen anderen Pflanzen. Zu ihrer Darstellung wird der saure Auszug der Chinarinden zur Abscheidung der Alkaloïde mit Kalkmilch versetzt und filtrirt. Beim Verdunsten der Lösung scheidet sich das chinasaure Calcium ab, welches durch Schwefelsäure oder Oxalsäure zersetzt wird. Die Chinasäure krystallisirt in farblosen Säulen, schmilzt bei 162°, löst sich leicht in Wasser; die Auflösung schmeckt und reagirt stark sauer. Wird sie über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so liefert sie Hydrochinon, Brenzcatechin, Benzoësäure, Phenol ꝛc. Ihre Salze geben beim Erhitzen, die Säure selbst bei Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure Chinon, Kohlensäure und Ameisensäure. Im thierischen Körper findet sie sich nach dem Genusse im Harn als Hippursäure wieder. — Die Salze dieser einbasischen Säure sind alle in Wasser löslich.

§. 204. Unter den zweibasischen Säuren dieser Gruppe ist besonders die **Phtalsäure**, $C_8 H_6 O_4$, hervorzuheben. Dieselbe entsteht bei Oxydation des Naphtalins, Alizarins, Purpurins und verschiedener Derivate derselben mittelst Salpetersäure, auch beim Behandeln von Benzol und Benzoësäure mit Braunstein und Schwefelsäure. Sie bildet weiße Blättchen oder Tafeln, ist in kaltem Wasser schwer, in heißem, in Alkohol und Aether leicht löslich; schmilzt bei 182° und zerfällt bei stärkerem Erhitzen in Wasser und **Phtalsäureanhydrid**, $C_8 H_4 O_3$, lange seideglänzende Nadeln, die bei 128° schmelzen und mit Wasser wieder die Säure geben. Beim Erhitzen mit Kalk giebt die Phtalsäure Benzoësäure und Kohlensäure, bei stärkerem Erhitzen Benzol und Kohlensäure. Die Phtalsäure sowohl wie ihr Anhydrid geben mit den Phenolen zwei Reihen von Verbindungen, von denen die einen mit intensiver Farbe sich in Kali lösen und **Phtaleïne** genannt werden; aus diesen gehen durch Reduction farblose indifferente **Phtaline** hervor. So giebt das Anhydrid mit Pyrogallussäure **Galleïn**, braunrothe, blau durchscheinende Krystalle, die in Alkalien mit rother Farbe löslich sind und gebeizte Zeuge ähnlich wie Rothholz färben. **Fluoresceïn**, $C_{20} H_{12} O_5$, bildet sich beim Erhitzen von Resorcin mit Phtalsäureanhydrid; kleine dunkelbraune Krystalle, aus deren alkalischer Lösung durch Säuren ein ziegelrothes Pulver, $C_{20} H_{14} O_6$, gefällt wird, welches mit Ammoniak eine rothe, auch bei sehr starker Verdünnung noch prachtvoll fluorescirende Lösung giebt. Es ist sehr wahrscheinlich, daß zu diesen Farbstoffen die Pigmente der Farbehölzer in naher Beziehung stehen. — Isomer der Phtalsäure ist die **Terephtalsäure**, entstanden durch Oxydation von Cymol, Cuminol, Cuminsäure, Terpentinöl ꝛc. durch Schwefelsäure und saures chromsaures Kalium. — Beim längeren Kochen von Mesitylen mit verdünnter Salpetersäure, und ebenso beim Kochen von Brenztrauben-

säure mit Barythydrat entsteht die Uvitinsäure, $C_9 H_8 O_4$, feine, bei 287° schmelzende, in kaltem Wasser schwer, in heißem, in Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln, die bei der Oxydation durch Schwefelsäure und chromsaures Kalium Trimesinsäure, $C_9 H_6 O_6$, eine dreibasische Säure, geben.

§. 205. Die Mellithsäure, Honigsteinsäure, $C_{12} H_6 O_{12}$, eine wahrscheinlich durch langsame Verwesung organischer Reste entstehende Verbindung, kommt, an Thonerde gebunden, als ein seltenes Mineral, Honigstein, in Braunkohlenlagern vor. Der Honigstein hat seinen Namen von der honiggelben Farbe seiner Krystalle. Wird das Pulver derselben mit einer wässerigen Lösung von kohlensaurem Ammonium gekocht, so scheidet sich, unter Entweichung von Kohlensäure, Thonerde aus und mellithsaures Ammonium bleibt gelöst. Dieses Salz scheidet sich aus der abgedampften Lösung in schönen großen Krystallen ab. Durch Kochen mit überschüssigem Barytwasser oder durch Fällung mit essigsaurem Baryum erhält man hieraus das unlösliche mellithsaure Baryum, aus welchem durch Digestion mit etwas überschüssiger Schwefelsäure die Mellithsäure frei gemacht wird. Die filtrirte und abgedampfte Lösung liefert Krystalle, welche durch Umkrystallisiren von der adhärirenden Schwefelsäure befreit werden. — Von besonderem Interesse ist die von Schulze gelehrte künstliche Darstellung der Mellithsäure geworden, die er zuerst durch Oxydation von Kohlenstoff (Graphit, Steinkohle ꝛc.) mittelst übermangansauren Kaliums in alkalischer Lösung bewirkte. Später habe ich durch monatelang fortgesetztes Kochen von Holzkohle mit Salpetersäure ebenfalls Mellithsäure erhalten. Nach meinen Untersuchungen erhält man die Mellithsäure schnell und rein durch Behandlung von Graphit mit chlorsaurem Kalium und rauchender Salpetersäure, indem man dasselbe Verfahren beobachtet, wie es zur Darstellung der sogenannten Graphitsäure vorgeschlagen ist; bei länger fortgesetzter Einwirkung des Oxydationsgemisches wird allmälig auch die gebildete Graphitsäure in Mellithsäure übergeführt. — Die Mellithsäure bildet farblose, seidenglänzende Nadeln, die leicht in Wasser und Alkohol löslich sind; die Auflösung reagirt und schmeckt stark sauer. Starke, sehr beständige, sechsbasische Säure. Beim Erhitzen giebt sie Kohlensäure, Wasser und Pyromellithsäureanhydrid, $C_{10} H_2 O_6$; mit Kalk erhitzt zerfällt sie in Kohlensäure und Benzol. — Von besonderem Interesse sind die Produkte der durch Hitze bewirkten Zersetzung des mellithsauren Ammoniums. Einige Stunden der Temperatur von 160° ausgesetzt, verwandelt sich dieses Salz, $C_{12} O_{12} (NH_4)^6 + 9 H_2 O$, indem viel Ammoniak und Wasser entweicht, in ein blaßgelbes pulveriges Gemenge von Paramid und euchronsaurem Ammonium. Wird die Temperatur über 160° gesteigert, so mengt sich dem Paramid ein bitterer Körper bei. In noch höherer Temperatur bilden sich die Produkte der weiter fortgesetzten Zersetzung des Paramids und der Euchronsäure.

Das Paramid oder Mellimid, $C_{12} H_3 N_3 O_6$, kann von dem zugleich entstehenden euchronsauren Ammonium durch kaltes Wasser getrennt werden, in welchem es unlöslich ist. Es ist eine weiße, beim

Trocknen hart zusammenbackende, geruch- und geschmacklose, weder in Wasser noch in Alkohol lösliche Masse, welche in ammoniakhaltiger Luft gelblich wird und beim Befeuchten mit Wasser den charakteristischen Geruch des Thones entwickelt, welchem es auch in seinem äußeren mechanischen Verhalten, besonders in der Elasticität, gleicht. Unter dem Einflusse von heißem Wasser (bei 200°) verwandelt es sich in saures mellithsaures Ammonium. Aus der Auflösung in heißer Schwefelsäure wird das Paramid durch Wasser wieder unverändert niedergeschlagen. — Die Euchronsäure, $C_{12} H_4 N_2 O_8$, die von dem Paramid abfiltrirte wässerige Flüssigkeit liefert beim Abdampfen Krystalle von euchronsaurem Ammonium, woraus durch Uebersättigung mit Salzsäure aus der heißen Auflösung die Säure gefällt wird. Sie ist farblos, schmeckt und reagirt sauer, ist in heißem Wasser ziemlich leicht, in kaltem sehr wenig löslich. Durch reducirende Mittel, besonders Wasserstoff im Entstehungszustande, wird aus der Euchronsäure eine in Wasser unlösliche, aber in Alkali mit Purpurfarbe lösliche Verbindung, das Euchron, abgeschieden, welches sich an der Luft durch Oxydation rasch wieder in Euchronsäure verwandelt. Mit Wasser auf 200° erhitzt giebt es saures mellithsaures Ammonium.

Zweite Gruppe.

§. 206. Styrol, $C_8 H_8$. Dasselbe findet sich im flüssigen Storax (der ausgepreßte Saft von Liquidambar orientale), bildet sich bei der Destillation von Zimmtsäure mit Aetzbaryt, bei der trocknen Destillation von Drachenblut &c., ist u. a. auch im Steinkohlentheer enthalten. Man stellt es aus dem Storax dar, indem man diesen mit Soda und Wasser der Destillation unterwirft. Es ist eine farblose, leicht bewegliche, aromatisch riechende, brennende Flüssigkeit von 0,924 spec. Gew., wenig löslich in Wasser, in Alkohol und Aether nach jedem Verhältniß. Es siedet bei 146° und erstarrt noch nicht bei — 20°. Beim Aufbewahren geht es langsam, beim Erhitzen auf 200° schneller in das polymere Metastyrol über, eine geruch- und geschmacklose, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Masse, die bei hoher Temperatur wieder in Styrol übergeht. Oxydirende Mittel verwandeln das Styrol in Benzoësäure.

§. 207. Zimmtalkohol, Cinnamylalkohol, $C_9 H_{10} O$, entsteht bei der Destillation von Styracin (s. unten) mit Kalilauge; bildet farblose, glänzende, angenehm riechende Nadeln, schmilzt bei 33°, siedet bei 250°. Mit Platinschwarz an der Luft in Berührung bildet er Zimmtaldehyd, mit Salpetersäure giebt er Zimmtsäure und Bittermandelöl, bei rascher Oxydation Bittermandelöl und Benzoësäure. — Das Zimmtaldehyd, $C_9 H_8 O$, bildet den Hauptbestandtheil des Zimmtöles und des Cassiaöles, bildet sich aus dem Zimmtalkohol wie

angegeben, entsteht ferner bei trockner Destillation von zimmtsaurem und ameisensaurem Calcium, sowie durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf ein Gemenge von Bittermandelöl und Acetaldehyd. Man erhält es aus dem Zimmtöl, indem man dieses mit schwefligsaurem Kalium schüttelt, und das so erhaltene Salz durch Schwefelsäure zersetzt. Es ist ein farbloses, angenehm riechendes Oel, schwerer als Wasser, mit dem es sich nicht mischt. An der Luft geht es in Zimmtsäure über, durch Oxydationsmittel wird es in Bittermandelöl und Benzoësäure übergeführt.

Die schon erwähnte Zimmtsäure, $C_9 H_8 O_2$, kommt theils frei, theils als zusammengesetzter Aether in einigen Sorten Benzoëharz, im Perubalsam, Tolubalsam, im flüssigen Storax vor, findet sich auch in Folge von Oxydation im alten Zimmtöl. Zu ihrer Darstellung kocht man Storax mit Natronlauge, trennt die erhaltene Lösung von dem Harz und fällt mit Salzsäure aus. Die Zimmtsäure bildet, je nachdem sie aus heißem Wasser oder aus Alkohol krystallisirt ist, feine Krystallnadeln oder große, leicht spaltbare Prismen von gewürzhaftem Geschmacke; schmilzt bei 133°, sie läßt sich unzersetzt sublimiren. Die Salze dieser einbasischen Säure werden durch Eisenchlorid gelb gefällt. Oxydationsmittel verwandeln sie in Bittermandelöl und Benzoësäure. — Von ihrem Aether ist zu nennen der Zimmtsäure-Zimmtäther (Styracin), $C_9 H_7 O_2 . C_9 H_9$, der sich im flüssigen Storax findet, und zurückbleibt, wenn dieser mit verdünnter Natronlauge behandelt wird. — Der Zimmtsäure isomer sind die Atropasäure und die Isatropasäure, welche beide u. a. bei der Zersetzung des Atropins entstehen.

§. 207. Das Cumarin, $C_9 H_6 O_2$, bedingt das Arom der Tonkabohne, des Waldmeisters (Asperula odorata), des Anthoxanthum odoratum, Angraecum fragrans, Melilotus officinalis, und scheint überhaupt in den Pflanzen sehr verbreitet zu sein. Am leichtesten läßt es sich aus den Tonkabohnen (den Samen von der in den Wäldern Guiana's wachsenden Dipterix odorata oder Coumarouna odorata) gewinnen: man zerkleinert sie, extrahirt sie mit Alkohol von 0,83° spec. Gew.; aus dem bis zu geringem Volumen eingedampften Alkoholextracte scheidet sich das Cumarin krystallinisch ab, und wird durch Behandeln mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus weingeistiger Lösung gereinigt. Es bildet farblose blätterige und vierseitig prismatische Krystalle, riecht und schmeckt aromatisch, ist in kaltem Wasser nicht, in heißem ziemlich löslich, in Alkohol und Aether leicht löslich, schmilzt bei 67° und siedet unzersetzt bei 291°. — Durch Kochen mit starker Kalilauge wird es unter Aufnahme von Wasser in Cumarsäure, $C_9 H_8 O_3$, verwandelt, die sich auch im Steinklee und den Fahamblättern findet. Farb- und geruchlose Nadeln von bitterem Geschmack, die beim Schmelzen mit Kalihydrat unter Wasserstoffentwickelung salicylsaures und essigsaures Kalium geben. — Die isomere Paracumarsäure entsteht aus der Aloë beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure; aus der filtrirten Lösung wird sie durch Schütteln mit Aether ausgezogen. Liefert beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure Pikrinsäure.

Die Kaffeesäure, $C_9 H_8 O_4$, entsteht aus der Kaffeegerbsäure

(s. später) beim Kochen mit Alkalien, und wird aus der Lösung durch Schwefelsäure abgeschieden. Sie bildet gelbliche glänzende Prismen. In wässeriger Lösung reducirt sie Silber, durch Eisenchlorid wird sie grasgrün gefärbt, nachfolgender Zusatz von Soda färbt sie dunkelroth. Liefert bei der trockenen Destillation Brenzcatechin.

§. 208. Einige Verbindungen, die uns theils ihres Vorkommens in den Pflanzen wegen, theils wegen ihrer nahen Beziehungen zu derartigen Stoffen interessiren, und deren chemische Stellung noch zweifelhaft ist, mögen noch kurz erwähnt werden.

Anethol oder Aniscampher, $C_{10} H_{12} O$, findet sich in den Oelen des Anis, Sternanis, Fenchels und Estragon (Artemisia Dracunculus), und scheidet sich beim Erkalten aus diesen Oelen ab; durch Auspressen und Umkrystallisiren aus Alkohol wird es rein erhalten. Farblose, perlmutterglänzende Blättchen von 1,06 spec. Gew.; schmilzt bei 21°, siedet bei 232°, wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Oxydirende Mittel führen es in Anisaldehyd und Anissäure über. Im Estragonöl findet sich eine isomere flüssige Verbindung.

Eugenol, Nelkensäure, $C_{10} H_{12} O_2$, ist im Nelkenöl, Piment, den Blättern des Zimmtstrauches, der Rinde von Canella alba und in den Lorbeeren enthalten; zu seiner Darstellung behandelt man die Oele mit Kalilauge, filtrirt, und zersetzt die Lösung durch Kohlensäure. Farbloses Oel von angenehmem Nelkengeruch, wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Essigsäure löslich; siedet bei 253°. Mit Natrium und Kohlensäure giebt es Eugetinsäure, $C_{11} H_{12} O_4$, farblose, bei 124° schmelzende Prismen, die bei stärkerem Erhitzen in Eugenol und Kohlensäure zerfallen. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung tief blau.

In der Asa foetida findet sich die Ferulasäure, $C_{10} H_{10} O_4$; sie wird aus der alkoholischen Lösung derselben durch Bleizucker gefällt; der Bleiniederschlag wird nach dem Auswaschen mit Alkohol durch Schwefelsäure zersetzt. Geschmacklose Nadeln, die in kaltem Wasser fast gar nicht, in heißem und Alkohol leicht löslich sind; schmilzt bei 153 bis 154°. Schmelzendes Kalihydrat spaltet sie in Protocatechusäure und Essigsäure.

Aus dem Narcotin, einem im Opium enthaltenen Alkaloïde (s. diese), werden durch Oxydation mit Salpetersäure oder mit Schwefelsäure und Braunstein die Hemipinsäure, $C_{10} H_{10} O_6$, und die Opiansäure, $C_{10} H_{10} O_5$, erhalten. Beim Erhitzen mit Wasser auf 100° liefert das Narcotin Meconin, $C_{10} H_{10} O_4$, welches auch durch Behandeln der Opiansäure mit Kalilauge erhalten werden kann. — Das in den Pfefferarten enthaltene Piperin liefert beim Kochen mit alkoholischem Kali die Piperinsäure, $C_{12} H_{10} O_4$, in Wasser unlösliche Nadeln, die bei 216 bis 217° schmelzen und beim Schmelzen mit Kalihydrat Protocatechusäure, Essigsäure und Oxalsäure liefern.

In nahem Zusammenhange zu verschiedenen dieser Körper steht das Vanillin, Vanillinsäure, $C_8 H_8 O_3$. Dasselbe findet sich in den Vanilleschoten und bildet oft lange nadelförmige Krystalle auf denselben. Künstlich wird es aus dem Coniferin durch Oxydation mit chromsaurem

Kalium und Schwefelsäure erhalten. Es bildet farblose Prismen, die stark nach Vanille riechen, ist leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Aether, schmilzt bei 80—81°, sublimirt unzersetzt; mit schmelzendem Kalihydrat giebt es Protocatechusäure. Es wird seit einiger Zeit fabrikmäßig dargestellt und statt der Vanille angewandt.

Dritte Gruppe (Indigogruppe).

§. 209. Der Indigo. Dieses bekannte werthvolle Färbematerial ist zwar eine uns von verschiedenen tropischen und subtropischen Ländern zugeführte Handelswaare, es enthalten aber einzelne in Deutschland theils cultivirte theils culturfähige Pflanzen denselben blauen Farbstoff, welcher den Hauptbestandtheil des Indigos ausmacht: so namentlich der früher sehr gewöhnlich, jetzt nur noch beschränkt als Hülfsmaterial bei der Indigofärberei dienende Waid (Isatis tinctoria), und das versuchsweise öfter angebaute Polygonum tinctorium. — Der Indigo war schon im classischen Alterthum bekannt und erhielt den Namen Indicum davon, daß er aus Indien kam. Die von arabischen Chemikern dafür gebrauchte Bezeichnung Nil oder Anil ist das hindostanische Wort für „blau“.

In den lebenden Pflanzen ist der blaue Indigofarbstoff noch nicht fertig gebildet, sondern er entsteht erst aus einem andern noch nicht genau ermittelten Stoffe (Indican oder Indol?). Das Vorkommen dieses Stoffes ist nicht auf eine einzelne Pflanzenfamilie beschränkt, und ebenso darf man keineswegs darum, weil es in einer Pflanzenspecies enthalten ist, sein Vorhandensein in andern zu derselben Familie gehörigen Pflanzen erwarten. Aus der Familie der Leguminosen sind es hauptsächlich Indigofera-, demnächst Galega- und Amorpha-Arten, aus der Familie der Apocyneen Nerium-, Wrightia-, Asclepias-Arten, in denen er vorkommt; der Waid gehört zu den Cruciferen, das zum Anbau im gemäßigten Klima empfohlene und auch bei uns schon versuchsweise cultivirte Polygonum tinctorium zu den Polygoneen; außerdem wird Indigofarbstoff in manchen Orchideen und in Compositeen gefunden. Den meisten in den Handel kommenden Indigo liefern die Indigofera-Arten, und nach diesen das Nerium tinctorium. Am ergiebigsten sind die Pflanzen zur Zeit des beginnenden Blühens. Das Kraut derselben läßt man mit Wasser übergossen in geräumigen Behältern stehen, bis der alsbald eingetretene Gährungsproceß beendigt ist, worauf man die Flüssigkeit in andere Behälter fließen läßt, und sie durch Schlagen möglichst mit der Luft in Berührung bringt; den hierbei abgeschiedenen Indigo läßt man alsdann sich zu Boden setzen, bringt ihn zum Abtropfen auf Tücher, preßt die eingeschlossene Flüssigkeit vorsichtig ab und trocknet ihn. Die Ausbeute beträgt ungefähr $^1/_4$ Procent vom Gewichte der grünen Blätter, und ist keineswegs bedeutender, vielmehr noch geringer, als man sie aus

dem in Frankreich und Deutschland cultivirten Polygonum tinctorium gewonnen hat, indem man diese Pflanze mit lauwarmem Wasser auszog, zu der Flüssigkeit Schwefelsäure setzte und sie dann der Einwirkung der Luft überließ.

Der Indigo, wie er im Handel vorkommt, enthält außer Wasser und aschegebenden Bestandtheilen hauptsächlich vier stickstoffhaltige organische Stoffe, unter welchen das Indigoblau noch nicht die Hälfte vom Gesammtgewichte ausmacht. Die übrigen sind: Indigoleim, eine eiweißartige Substanz, welche sich durch schwache Säuren aus dem Indigo extrahiren läßt, sodann Indigobraun, durch starke Kalilauge ausziehbar, und Indigoroth, welches aus dem von Indigoleim und Indigobraun befreiten Indigo durch Auskochen mit Alkohol gewonnen wird; beim Verdampfen des Alkohols bleibt es als schwärzlich rothe Masse zurück; unter Abschluß von Sauerstoff erhitzt liefert es ein Sublimat von farblosen in Wasser unlöslichen, in Alkohol und Aether wenig löslichen Krystallen.

Indigblau oder Indigotin, $C_8 H_5 NO$, ist der beim Färben mit Indigo hauptsächlich in Betracht kommende Bestandtheil desselben. Seine Reindarstellung beruht darauf, daß man dem käuflichen Indigo durch successive Behandlung mit verdünnter Säure, Alkalilösung und Alkohol den Indigleim, das Indigobraun und Indigoroth entzieht, und nachher den Rückstand entweder einer vorsichtigen Sublimation unterwirft, oder durch Reductionsmittel in löslichen Zustand versetzt, und aus der Lösung durch Luftzutritt das Indigblau sich wieder abscheiden läßt. Die bewährteste Vorschrift für letzteres Verfahren, durch welches man das Indigblau zugleich in mikroskopisch feinen Krystallen erhält, ist folgende: in einem hinreichend geräumigen Kolben übergießt man 125 Thle. pulverisirten und mit den erwähnten Extractionsmitteln zuvor behandelten Indigo mit kochendem Alkohol, fügt 200 Theile einer möglichst concentrirten alkoholischen Natronlösung und einer alkoholischen Traubenzuckerlösung hinzu, füllt den Kolben vollends mit Alkohol und läßt ihn verschlossen stehen, bis die Reduction des Indigblaus vollendet ist, worauf man die Flüssigkeit klar abgießt und sie der Einwirkung der Luft überläßt. Der Proceß, welcher bei diesem Verfahren stattfindet, erklärt sich aus der reducirenden Wirkung der alkalischen Traubenzuckerlösung auf das Indigblau, wodurch sich eine lösliche Verbindung von Indigweiß mit Alkali bildet, ohne daß vermöge der Mitwirkung des Alkohols eine zu weit greifende und verunreinigende Beimengungen liefernde Einwirkung des Alkalis auf den Traubenzucker stattfinden kann. — Die in der Färberei benutzten Reductionsmittel des Indigblaus, um lösliche Verbindungen zu bekommen, aus welchen sich innerhalb der Fasern der damit getränkten Zeuge durch Oxydation der Farbstoff regenerirt und fest mit den Basen verbindet, nennt man Indigküpen. Ein solches Reductionsmittel ist z. B. ein mit hinreichender Menge von Wasser verdünntes Gemisch von Eisenvitriol und Kalk (auf 1 Theil pulverisirten Indig 2 Theile Eisenvitriol, 3 Theile Kalk und 200 Theile Wasser); das aus dem Eisenvitriol durch Kalk ausgeschiedene Eisenoxydul ist hierbei das Agens des Reductionsprocesses und der reducirte Indig verbunden mit

einer entsprechenden Menge des überschüssigen Kalkes löst sich in dem Wasser auf. Auch Schwefelarsen und Kalilauge können in gleichem Sinne wirken, indem das zuerst entstandene arsenigsaure Kalium sich in arsensaures Salz umwandelt. Desgleichen eine alkalische Lösung von Zinkoxydul. Ferner gährende und faulende Gemische: zu ersteren gehört die sogenannte Waidküpe, zusammengesetzt aus einem erwärmten wässerigen Gemische von Waid, Indigo und Kalk mit etwas Kleie und Krapp. — Das mittelst dieser gewöhnlichen Küpen dargestellte Indigblau ist amorph, von schön dunkelblauer Farbe mit einem Stich ins Purpurrothe; die durch Sublimation oder aus einer alkalischen Traubenzuckerlösung gewonnenen Krystalle sind kleine sechsseitige Säulen. Durch Glättung der Oberfläche nimmt der Indig ein kupferfarbiges metallglänzendes Ansehen an. Das Indigblau ist geruch- und geschmacklos, und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, d. h. in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien, fetten und ätherischen Oelen unlöslich. Vorsichtig erhitzt verflüchtigt es sich theilweise unzersetzt, purpurrothe Dämpfe bildend; daneben bilden sich, und um so reichlicher, je höher die Temperatur bei der trockenen Destillation gesteigert wird, brenzlich ölige Produkte, Anilin, Blausäure, Ammoniak und zurückbleibende Kohle. Flüssigkeiten, in welchen das Indigblau sich löst, bewirken zugleich eine chemische Veränderung desselben, indem sie entweder Verbindungen mit ihm bilden, oder Reduction, Oxydation oder noch tiefer eingreifende Zersetzung veranlassen. Mit Kalihydrat geschmolzen liefert das Indigblau zuerst Wasserstoff und Anthranilsäure (Amidobenzoësäure), bei höherer Temperatur darauf Salicylsäure; bei der Destillation mit Kalihydrat Kohlensäure, Anilin und Wasserstoff.

Die Schwefelsäure, sowohl die englische wie die rauchende, dient als ein zwar zugleich chemisch einwirkendes, aber die Farbe nicht veränderndes Lösungsmittel: es bilden sich bei dieser Auflösung verschiedene Säuren, deren man hauptsächlich drei kennt, die Indigblauschwefelsäure, die Indigunterschwefelsäure und die Purpurschwefelsäure.

Indigblauschwefelsäure, Sulfindigsäure, $C_8H_4NO.SO_2.OH$, ist neben freier Schwefelsäure in der Flüssigkeit enthalten, welche man zum Behufe der Sächsischblau-Färbung darstellt, indem man Indigo in der etwa sechsfachen Gewichtsmenge rauchender Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur oder in 15 Theilen englischer Schwefelsäure bei 50—60° auflöst. Um die Säure aus dieser Lösung abzuscheiden, verdünnt man die Flüssigkeit nach einiger Zeit mit dem 30fachen Volum Wasser, und legt reine Wolle oder Leinwand hinein: die Indigblauschwefelsäure wird von den Fasern des Zeugs aufgenommen; nachdem das Zeug durch Auswaschen mit Wasser von aller freien Schwefelsäure befreit ist, digerirt man es mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Ammonium, verdampft die so gewonnene blaue Flüssigkeit zur Trockne und behandelt sie mit Alkohol, welcher das Ammoniumsalz der sogenannten Indigunterschwefelsäure löst, während sulfindigsaures Ammonium ungelöst bleibt; durch Vermischen der wässerigen Lösung dieses Salzes mit Bleizuckerlösung wird sulfindigsaures Blei gefällt, welches

durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Die so frei gewordene Säure erscheint nach dem Abdampfen bei 50° als eine blaue amorphe hygroskopische Substanz, in Wasser und Alkohol löslich, von herbem Geschmack und aromatischem Geruch, durch reducirende Mittel wird sie leicht entfärbt, z. B. durch Zink oder Eisen, welche sich ohne Wasserstoffentwickelung darin lösen. Die Salze sind amorph, im trocknen Zustande kupferfarbig, die meisten und zwar mit blauer Farbe im Wasser löslich. Das Kalium- und Natriumsalz finden sich im Handel unter dem Namen Indigcarmin. Man stellt dasselbe im Großen dar, indem man die verdünnte Lösung des Indigblau's in Schwefelsäure mit essigsaurem Kalium oder Glaubersalz versetzt, den entstandenen Niederschlag mit denselben Lösungsmitteln auswäscht und abpreßt.

Die Purpurschwefelsäure, Phönicinschwefelsäure, C_{16} H_4 N_2 O_2 SO_2 OH, entsteht hauptsächlich, wenn auf eine gegebene Menge von Indigo beträchtlich weniger Schwefelsäure einwirkt und das Gemisch nachher rascher mit Wasser behandelt wird, als es zur Darstellung der Sulfindigsäure erforderlich ist. Sie ist purpurfarben, amorph, in Wasser mit tiefblauer Farbe löslich; aus dieser Lösung wird sie durch Säuren und Salze gefällt; bei 200° zersetzt sie sich und bildet dabei einen rothen Dampf, der sich zu blauen Krystallen von dem Ansehen des sublimirten Indigblau's verdichtet. Sie ist einbasisch und giebt mit Basen purpurrothe, in Wasser mit blauer Farbe lösliche Salze.

Indigweiß, C_{16} H_{12} N_2 O_2, heißt die aus Indigblau durch Reductionsmittel dargestellte, also in den Indigküpen von einer Basis gebunden enthaltene Verbindung, vom Indigblau in der Zusammensetzung durch ein Plus von 2 Atomen Wasserstoff verschieden. Aus jener Verbindung scheidet man es ab, indem man die Lösung unter Abschluß von Sauerstoff mit kochender Salzsäure versetzt, den Niederschlag in einer Atmosphäre von Kohlensäure filtrirt, auswäscht und trocknet. Das Indigweiß bildet feine weiße, geruch- und geschmacklose Krystalle, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether, desgleichen in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit gelblicher Farbe löslich; die Lösungen färben sich an der Luft sofort blau und entnehmen auch aus leicht reducirbaren Metallen den Sauerstoff.

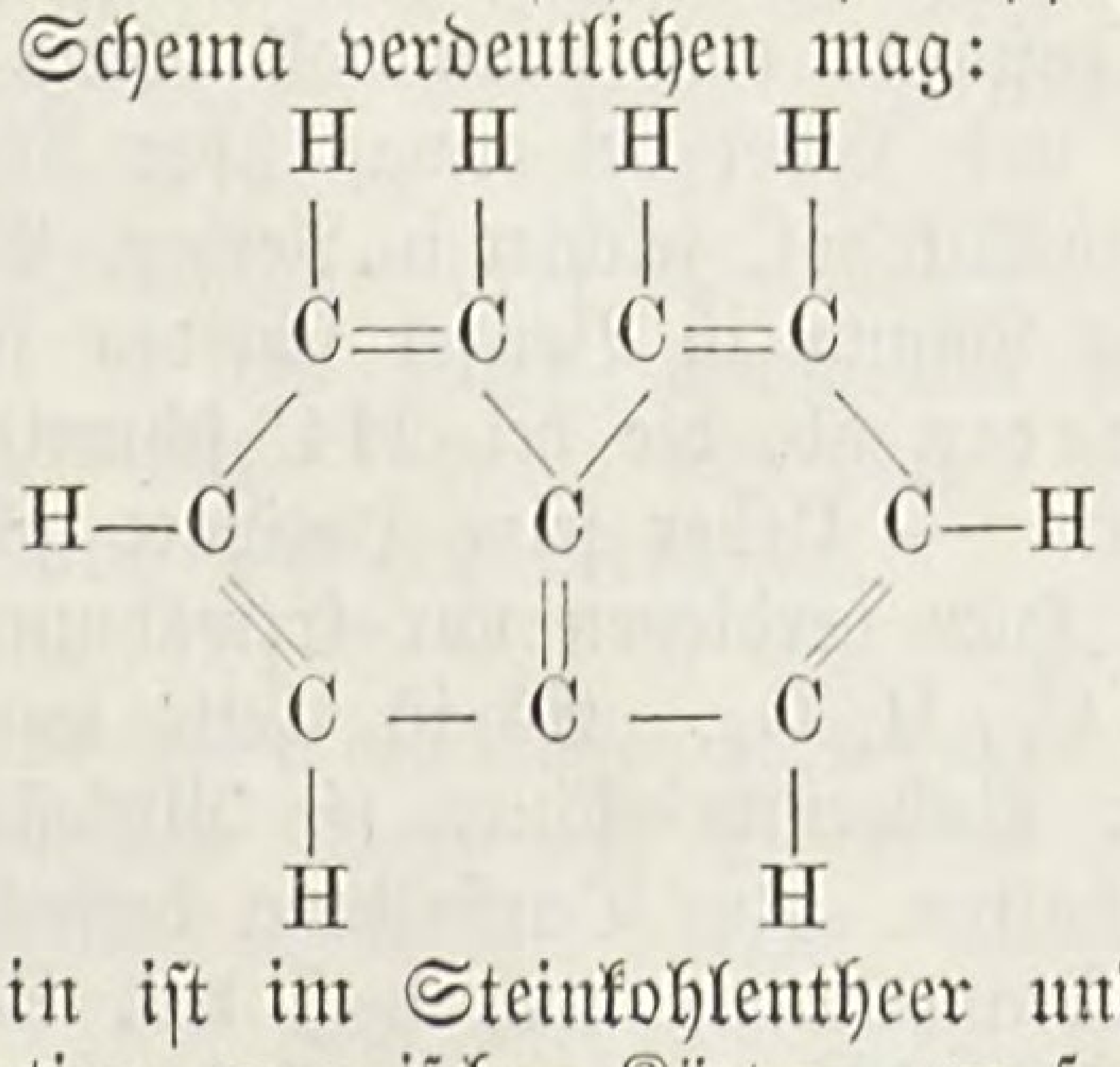
Isatin, C_8 H_5 NO_2, ist das aus dem Indigblau zunächst entstehende Produkt der Oxydationswirkung von Salpetersäure, Chromsäure und anderen leicht Sauerstoff abgebenden Verbindungen. Aus der heißen wässerigen Lösung scheidet es sich in röthlichen, rhombisch-prismatischen Krystallen ab; in kaltem Wasser ist es wenig, leichter in heißem Wasser, desgleichen in Alkohol löslich. Mit sauren schwefligsauren Alkalien giebt es krystallisirende Verbindungen. Mit Kalilauge destillirt geht es unter Wasserstoffentwicklung in Anilin über. Beim Erwärmen mit Kalilauge verwandelt sich das Isatin unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser in Isatinsäure, C_8 H_7 NO_3, (Trioxindol). Diese Säure kann nicht aus ihren Salzen durch andere Säuren frei gemacht werden, da sie sofort in Isatin und Wasser zerfällt. — Durch reducirende Mittel, besonders Natriumamalgam, entsteht aus dem Isatin das Dioxindol,

$C_8 H_7 NO_2$, bei fortgesetzter Einwirkung das Oxindol, $C_8 H_7 NO$. Werden die Dämpfe des letzteren über trockenen Zinkstaub geleitet, so entsteht das Indol, $C_8 H_7 N$. — Das Isatyd, $C_{16} H_{12} N_2 O_4$, bildet sich durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Isatin, zu dem es in derselben Beziehung steht, wie das Indigweiß zum Indigblau. — Schwefelwasserstoff, in die Lösung des Isatins geleitet, scheidet daraus Schwefel und Isatyd aus, während in der Flüssigkeit Sulfisatyd, $C_{16} H_{12} N_2 O_2 S_2$, gelöst bleibt, welches durch Wasser daraus gefällt wird. Wird letzteres mit Kalihydrat und Alkohol zusammengerieben, so bildet sich Indin, $C_{16} H_{10} N_2 O_2$, ein rosarothes krystallinisches Pulver, welches in Wasser nicht, in Alkohol nur wenig löslich ist.

III. Naphtalin- und Anthracen-Derivate.

Naphtalin, $C_{10} H_8$.

§. 210. Aehnlich wie wir das Benzol als den Kern aller aromatischen Verbindungen ansehen, leiten sich auch vom Naphtalin zahlreiche Verbindungen ab, von denen wir hier nur einige wenige berücksichtigen können. Das Naphtalin selbst kann angesehen werden als eine Verbindung von zwei Benzolgruppen, die zwei Kohlenstoffatome gemeinschaftlich haben, die wieder unter sich durch doppelte Bindung verkettet sind, was folgendes Schema verdeutlichen mag:



Das Naphtalin ist im Steinkohlentheer und anderen Produkten der trockenen Destillation organischer Körper um so reichlicher enthalten, einer je höheren Temperatur diese unterworfen wurden und namentlich, wenn die zuerst entwickelten Dämpfe noch stärkere Glühhitze auszuhalten hatten. Ebenso bildet es sich aus Alkohol, Essigsäure und vielen anderen

Verbindungen, wenn die Dämpfe derselben durch ein glühendes Rohr geleitet werden. Zu seiner Darstellung wird das schwere Steinkohlentheeröl der fractionirten Destillation unterworfen, wobei die zwischen 180° und 220° übergehenden Produkte gesondert aufgefangen werden. Bei starker Abkühlung des Destillates scheidet sich daraus das rohe Naphtalin ab, welches durch Abpressen und Umkrystallisiren aus heißem Alkohol oder durch Sublimation gereinigt wird. Das Naphtalin bildet große, glänzende, farblose, dünne rhombische Krystallblätter von 1,15 spec. Gew., schmilzt bei 79°, siedet bei 218°, sublimirt aber schon bei niedrigerer Temperatur, verflüchtigt sich auch reichlich schon mit Wasserdämpfen; ist in heißem Alkohol, in Aether, fetten und ätherischen Oelen leicht, in geringem Grade auch in heißem Wasser und in einigen Säuren löslich. Angezündet brennt es mit stark rußender Flamme. Von Alkalien wird es nicht angegriffen. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert es Phtalsäure. — Angewandt wird es zur Darstellung verschiedener Farbstoffe, die aber meistens unbeständig sind, so daß sie, auch ihres höheren Preises wegen, mit den Anilinfarben nicht concurriren können. — In chemischer Beziehung hat das Naphtalin die größte Aehnlichkeit mit dem Benzol und bildet wie dieses eine sehr große Reihe von abgeleiteten Verbindungen, die aber zur Landwirthschaft in gar keiner Beziehung stehen und aus diesem Grunde hier nicht weiter berücksichtigt werden können.

Anthracen, $C_{14} H_{10}$.

§. 211. Das Anthracen ist zu betrachten als eine Verbindung von drei Benzolgruppen, von denen jede mit den beiden anderen zwei Kohlenstoffatome gemeinsam besitzt. Es ist ebenfalls im Steinkohlentheer enthalten und wird aus den höher siedenden Theilen desselben durch Destillation, Auspressen und Umkrystallisiren aus Benzol oder durch Sublimation rein erhalten. Es bildet farb-, geruch- und geschmacklose Tafeln, die in ganz reinem Zustande eine prachtvoll blaue Fluorescenz zeigen. Es schmilzt bei 213° und siedet bei etwas über 360°, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Aus seiner Lösung in Benzol scheiden sich im Sonnenlichte Tafeln von Paranthracen ab, die bei 244° schmelzen und dann wieder in Anthracen übergehen. — Ueber seine Derivate gilt das über die des Naphtalins Gesagte. Hier verdienen nur Erwähnung:

Das Alizarin, $C_{14} H_8 O_4$. Es ist theils unmittelbar, theils als Zersetzungsprodukt der Ruberythrinsäure (s. Glykoside) im Krapp, besonders in altem, enthalten. Zur Darstellung desselben versetzt man das wässerige Decoct der Krappwurzel noch heiß mit Schwefelsäure, wäscht den so entstandenen Niederschlag aus und kocht ihn mit einer concentrirten Lösung von Chloraluminium; zum Filtrat setzt man etwas Salzsäure, wodurch Alizarin nebst etwas Purpurin in feuerrothen Flocken gefällt wird; aus der alkoholischen Lösung dieses Niederschlages nimmt

frischgefällte Thonerde die beiden Farbstoffe auf; durch Kochen mit einer Sodalösung wird ihr das Purpurin, durch Aether eine harzige Substanz entzogen und der Rückstand nun mit Salzsäure behandelt, welche die Thonerde löst und das Alizarin ungelöst läßt; nach dem Auswaschen wird dasselbe in heißem Alkohol gelöst und aus der weingeistigen Lösung mehrmals umkrystallisirt. — Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt es wasserfrei in langen durchscheinenden morgenroth gefärbten Nadeln, welche beim Erhitzen auf 215° schmelzen und sich in gelben Dämpfen verflüchtigen; diese verdichten sich beim Erkalten zu orangefarbenen Krystallen. Das wasserhaltige Alizarin krystallisirt in gelben glänzenden Schüppchen, welche noch unter 100° das Krystallwasser verlieren und dadurch undurchsichtig und dunkelroth werden. In Alkohol und Wasser ist es selbst in Siedehitze nur wenig, in kalter Alaunlösung gar nicht löslich. Aus der purpurfarbenen Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird es durch Wasser unverändert gefällt. Gegen Basen verhält es sich wie eine schwache zweibasische Säure. In Alkalien ist es ziemlich leicht löslich, diese Lösung erscheint purpurfarben im durchfallenden, blau im reflectirten Lichte; die aus der ammoniakalischen Lösung durch Chlorbaryum oder Chlorcalcium hervorgebrachten violetten Niederschläge werden durch Trocknen fast schwarz und nehmen durch Glättung ein gelbes metallisches Ansehen an. Die alkalische Lösung giebt mit Alaunlösung einen schönen rothen Niederschlag, den Krapplack. Bei der Oxydation mit Salpetersäure giebt es Phtalsäure, mit Zinkstaub behandelt Anthracen.

Die Chrysophansäure, Parietinsäure, Rheïnsäure, isomer mit dem Alizarin, findet sich in der Flechte Parmelia parietina, im Rhabarber und verschiedenen Rumex-Arten. Aus der Flechte wird sie dargestellt durch Extraction derselben mit kalter weingeistiger Kalilauge, Fällung des Auszuges mit Essigsäure oder Salzsäure und Umkrystallisiren aus heißer alkoholischer Lösung oder Chloroform. Sie krystallisirt in orangegelben goldglänzenden Nadeln, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich, sublimirt beim Erhitzen theilweise unverändert. Mit Alkalien bildet sie tiefrothe Lösungen, welche beim Trocknen violett werden. Ihre Salze werden durch die Kohlensäure der Luft zersetzt.

Die Chrysamminsäure, $C_{14} H_4 N_4 O_{12}$, entsteht bei der Behandlung von Chrysophansäure oder Aloë mit Salpetersäure. Goldgelbe glänzende Blättchen, ist sehr bitter, wenig mit Purpurfarbe in Wasser löslich. Starke zweibasische Säure, mit Basen goldgrünmetallglänzende Salze bildend, die beim Erhitzen verpuffen.

Das Purpurin, $C_{14} H_8 O_5$, ist ein Begleiter des Alizarins im Krapp und entsteht aus jenem als Umsetzungsprodukt durch einen Gährungsproceß, so daß gegohrener Krapp nur Purpurin und kein Alizarin mehr enthält. Seine Darstellung beruht darauf, daß man Krapp, nachdem er mit Wasser und Hefe angerührt an einem warmen Orte gegohren hatte, mit concentrirter Alaunlösung auskocht, die nach dem Erkalten und noch vollständiger nach Zusatz von Schwefelsäure ausgeschiedenen rothen Flocken von Purpurin werden mit Salzsäure ausgekocht und aus alkoholischer Lösung umkrystallisirt. Zur vollständigen Trennung vom

Alizarin benutzt man seine Eigenschaft, durch Reduction mittelst eines Gemisches von Eisenvitriol und Kalilauge in eine lösliche Verbindung überzugehen, aus welcher es sich bei Zutritt der Luft durch Oxydation regenerirt. Es bildet rothgelbe, leicht schmelzbare und sublimirbare Prismen, die in Wasser etwas mehr als Alizarin, in Alkohol, Aether und Alkalien leicht löslich sind. Sein Verhalten zu Alkalien und alkalischen Erden, besonders auch die Art der Färbung dieser Verbindungen ist demjenigen des Alizarins ähnlich; die alkalische Lösung ist kirschroth, im reflectirten Lichte weißblau, wie die entsprechende Lösung des Alizarins. In verschlossenen Gefäßen auf 210—220° erhitzt giebt es Alizarin, mit Salpetersäure, Oxalsäure und Phtalsäure; mit Zinkstaub erhitzt liefert es Anthracen. — Das Alizarin, sowie seine Derivate werden vielfach in der Färberei benutzt.

IV. Die Glykoside.

§. 212. Der Name (von γλυκύς süß) bezieht sich darauf, daß die zu dieser Unterabtheilung gehörigen Stoffe durch eine gewisse Fermentationswirkung, desgleichen durch Behandlung mit Säuren oder Alkalien Zersetzungsprodukte liefern, unter welchen sich Traubenzucker oder ein demselben nahe verwandtes Kohlenhydrat befindet. Lange Zeit hat man diese merkwürdige Zersetzung nur am Amygdalin gekannt, nachdem man sie auch am Salicin und Phloridzin, später sogar an einzelnen Gerbsäuren gefunden hatte, wurde sie alsbald auf viele andere, durch die Art des Vorkommens (in Rinden, Blättern 2c.), bitteren Geschmack und sonstiges Verhalten an das Salicin erinnernde Pflanzenstoffe ausgedehnt. Etwas Genaueres über die Allgemeinheit und den Ort ihres Auftretens in den Pflanzen, über ihren Bildungsherd, ihre Beziehungen zur Stoffmetamorphose des Pflanzenorganismus läßt sich bis jetzt noch ebenso wenig aussprechen, wie über ihren chemischen Gesammtcharakter. Wenn man sie früher als diejenigen Assimilationsprodukte angesehen hat, aus denen später die Kohlehydrate hervorgingen, so hat diese Ansicht aus zwingenden Gründen als eine irrige aufgegeben werden müssen, sehr wahrscheinlich entstehen die Glykoside erst aus den Kohlehydraten. Ihrer chemischen Constitution nach können wir sie als ätherartige Verbindungen des Traubenzuckers ansehen. Bei ihrer Spaltung in Zucker und andere Körper wird Wasser aufgenommen. — Im thierischen Organismus

werden die mit der Nahrung von denselben aufgenommenen Glykoside zersetzt, man findet sie also im Harn und den Excrementen nicht unverändert wieder, sondern mindestens soweit zersetzt, daß der Zucker aus der Verbindung hinweggenommen ist. Hiernach ist den Glykosiden ein Futterwerth beizumessen, welcher nicht niedriger veranschlagt werden darf, als der bei ihrer Spaltung resultirenden Zuckermenge entspricht.

§. 213. Das Amygdalin, $C_{20} H_{27} NO_4$, ist wahrscheinlich in allen Pflanzen enthalten, welche bei der Destillation mit Wasser Blausäure liefern, also namentlich in Früchten, Blättern, Blüthen, Rinden der Amygdalus- und Prunus-Arten. Besonders reichlich findet es sich in den bitteren Mandeln, aus welchen es auch leicht dargestellt werden kann, indem man die gestoßenen Mandeln durch Auspressen möglichst vom fetten Oele befreit, den Rückstand wiederholt mit Weingeist auskocht, von dem Filtrate den Weingeist abdestillirt, darauf aus der erkalteten Flüssigkeit durch Aether das Amygdalin fällt, dasselbe durch Abwaschen mit Aether von adhärirendem Oele vollständig befreit und zuletzt aus heißem Weingeist umkrystallisirt. Aus Alkohol krystallisirt es in farblosen, feinen perlmutterglänzenden Krystallschuppen. Aus wässeriger Lösung erhalten, bildet es farblose größere Prismen mit 3 Mol. Krystallwasser; in Wasser und heißem Alkohol ist es leicht löslich, in kaltem Wasser schwer, in Aether nicht löslich; die wässerige Lösung schmeckt bitter und lenkt die Polarisationsebene nach links ab. Es schmilzt über 120° und zersetzt sich bei 160°. — Durch den Contacteinfluß eines sowohl in den bittern wie in den (kein Amygdalin enthaltenden) süßen Mandeln vorhandenen eiweißartigen Stoffes, des Emulsins, wird es unter Aufnahme von Wasser in Bittermandelöl, Blausäure und Zucker gespalten. $C_{20} H_{27} NO_{11} + 2 H_2 O = C_7 H_6 O + CNH + 2 C_6 H_{12} O_6$. Dieselbe Spaltung wird auch durch Kochen mit wässerigen Säuren bewirkt, nur daß die ursprünglichen Zersetzungsprodukte unter dem Einflusse der Säure noch weitere Zersetzung erfahren können, indem aus dem Zucker humusartige Produkte werden, die Blausäure Ammoniak und Ameisensäure liefert, welche letztere zur Bildung von Mandelsäure Veranlassung geben kann. Beim Kochen mit wässerigen Alkalien zersetzt sich das Amygdalin in Ammoniak, welches entweicht und Amygdalinsäure, $C_{20} H_{28} O_{13}$. — Da die zersetzende Einwirkung des Emulsins auf das Amygdalin beginnt, sowie beide mit einander bei Gegenwart von Wasser zusammenkommen, erklärt sich die Giftigkeit der bittern Mandeln. Das Amygdalin selbst ist nicht giftig, da die Verdauungssäfte des thierischen Körpers die Zersetzung nicht hervorrufen.

§. 214. Das Solanin, $C_{43} H_{71} NO_{16}$, ist in verschiedenen Arten der Pflanzengattung Solanum und in den Beeren des Nachtschattens (Solanum nigrum) von Desfosses zuerst nachgewiesen, außerdem befindet es sich in den Stengeln, Blättern und Wurzeln derselben Pflanze, desgleichen in S. Dulcamara und in allen Theilen der Kartoffelpflanze (S. tuberosum). Die Kartoffel selbst enthält kaum nachweisbare kleine Mengen, und mag das Vorkommen darin sich vielleicht nur auf die Schale und die Region der Augen beschränken, so daß das Wasser, worin

Kartoffeln gekocht sind, solaninhaltig ist, die gekochten Kartoffeln selbst aber nichts mehr davon enthalten. Robert Baumann konnte noch nicht ein Zweihunderttausendstel Solanin in der Kartoffel finden, während er in dem Kraut ein Fünfzehnhundertstel nachwies. Verhältnißmäßig am reichlichsten findet es sich in den jungen Kartoffelkeimen, deren Gehalt daran am größten ist, wenn sie eben zum Vorschein kommen und relativ immer mehr abnimmt, je weiter sie sich entwickeln.

Von dem Solaningehalte der Kartoffelkeime hat man gewisse Krankheitserscheinungen bei Thieren, welche mit Keimen versehene Kartoffeln oder Branntweinschlempe von solchen Kartoffeln gefressen hatten, herleiten wollen. Wären die darüber mitgetheilten Beobachtungen begründet, so würde es sich selbstverständlich rechtfertigen, daß man die Keime an Kartoffeln, welche verfüttert werden sollen, zuvor entferne; es ist jedoch noch zu bezweifeln, ob in den beobachteten Fällen eine wirkliche Solaninvergiftung vorlag, oder ob die Krankheitserscheinungen vielmehr von zufällig zusammentreffenden Ursachen, vielleicht auch von einem anderen noch unbekannten Solaneengifte hervorgerufen waren. Nach den mit reinem Solanin an Thieren angestellten Versuchen scheint dieses Alkaloïd nicht so giftig zu sein, wie es verschrieen ist, wenigstens muß man zweifeln, ob bei dem so sehr geringen Procentgehalte der mit Keimen versehenen Kartoffeln an Solanin solches Futter Wiederkäuern, deren Organismus ohnedies narkotischen Giften auffallend widersteht, schädlich ist. Die Wirkungen einer Solaninvergiftung zeigen sich zunächst in der Hervorrufung von Ekelgefühl und Schlafsucht.

Zur Darstellung des Solanins werden zerkleinerte Kartoffelkeime mit schwefelsäurehaltigem Wasser extrahirt, zu der schnell abfiltrirten Flüssigkeit wird Ammoniak gesetzt, der entstandene Niederschlag ausgewaschen, gut getrocknet, wiederholt mit 85procentigem Alkohol ausgekocht und das beim Verdunsten des Alkohols zurückbleibende Solanin durch Umkrystallisiren gereinigt. Reuling extrahirt die getrockneten und pulverisirten Stengel von Salanum Dulcamara mit schwefelsäurehaltigem Weingeist von 0,865 spec. Gew., übersättigt die Flüssigkeit mit Kalkhydrat, wäscht den nach dem Abdestilliren des Weingeistes bleibenden Rückstand mit Wasser, behandelt ihn dann mit verdünnter Schwefelsäure, fällt aus der so gewonnenen Lösung das Solanin durch ein Alkali, wäscht es mit kaltem Wasser aus, löst es in Weingeist und verdampft die noch mit Thierkohle behandelte weingeistige Lösung. — Aus der heißen weingeistigen Lösung krystallisirt es in mikroskopischen geraden rhombischen Prismen. Aus der Lösung seiner Salze durch ein Alkali gefällt, bildet es einen flockigen, zuweilen gelatinösen Niederschlag, welcher unter dem Mikroskope krystallinisch erscheint, häufig jedoch auch eine amorphe Beschaffenheit darbietet; die krystallinische Modification giebt sich als solche noch zu erkennen in der hornartigen Masse, zu welcher der flockige Niederschlag beim Eintrocknen zusammenschrumpft. Die unkrystallinische Form, in welcher man das Solanin erhält, selbst wenn man bei seiner Darstellung die besten Reinigungsmittel angewandt hatte, scheint nicht sowohl auf verunreinigenden Beimengungen zu beruhen, als vielmehr einem modi-

ficirten Zustande zu entsprechen, von welchem man noch nicht weiß, unter welchen Bedingungen er statt des krystallinischen sich bildet. — Es ist farblos, in kaltem Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur wenig, in der Wärme leicht. Sein Geschmack ist schwach bitter, ekelerregend und bewirken namentlich die löslichen Salze im Schlunde ein lange andauerndes kratzendes Gefühl. In trockenem Zustande ist es geruchlos, mit Wasser befeuchtet entwickelt es aber einen schwachen Geruch, ähnlich dem von Wasser, worin Kartoffeln gekocht sind. Beim Erhitzen schmilzt es bei gegen 235° zu einer klaren gelblichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer festen, leicht pulverisirbaren Masse erstarrt; stärker erhitzt zersetzt es sich unter Entwickelung sauer reagirender Dämpfe. Von concentrirter Schwefelsäure wird es zuerst orange, dann dunkelviolett, zuletzt braun gefärbt. Die farblose Lösung in concentrirter Salpetersäure wird allmälig am Rande blau. Gegen gerötheten Lackmusfarbstoff reagirt es wie ein schwaches Alkali, nicht aber gegen Curcumafarbstoff. Mit verdünnten Säuren zusammengebracht bildet es Salze, welche meist löslich sind und von denen nur wenige Neigung haben zu krystallisiren. Zu den schwerlöslichen gehört das oxalsaure Solanin, welches selbst aus einer Lösung von schwefelsaurem Solanin durch Vermischen derselben mit Oxalsäure gefällt wird. Die Salze mit organischen Säuren sind, wenn ihre Lösungen zur Trockne abgedampft waren, nicht mehr vollständig in Wasser löslich; das Solanin zeigt sich dann in die amorphe Modification umgewandelt. — Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure spaltet sich das Solanin unter Aufnahme von Wasser in Zucker und Solanidin, $C_{25}\ H_{41}\ NO$; dasselbe bildet farblose seidenglänzende Nadeln, ist in Wasser wenig, in Alkohol leichter löslich; die alkoholische Lösung schmeckt bitter und herbe. Es schmilzt bei 200° und sublimirt fast unzersetzt. Mit Säuren giebt es gut krystallisirende Salze.

§. 215. Das Salicin, $C_{13}\ H_{18}\ O_7$, ist benannt nach seinem Vorkommen in den Weiden. Besonders reich daran und darum durch zusammenziehend bitteren Geschmack ausgezeichnet sind die Rinden mancher Weidenarten, wohin Salix helix, S. rubra, S. purpurea gehören; auch in den Blättern und anderen Theilen der Weiden, in einigen Pappelarten und wahrscheinlich in allen Pflanzen, welche bei der Destillation salicylige Säure liefern, ist es enthalten. Zur Darstellung des Salicins wird die wässerige, durch Eindampfen concentrirte Abkochung von Weidenrinde zur Entfernung der Gerbsäure und färbender Substanzen einige Zeit mit Bleioxyd digerirt, das Filtrat durch Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, eingedampft und das herauskrystallisirende Salicin durch Umkrystallisiren gereinigt. — Es bildet weiße glänzende Krystallschuppen, schmilzt bei 198° und zersetzt sich in höherer Temperatur; in kaltem Wasser ist es schwer, in heißem leicht löslich; auch in Alkohol löst es sich leicht, nicht dagegen in Aether. Die Lösung schmeckt bitter, reagirt nicht gegen Pflanzenfarben, lenkt die Polarisationsebene nach links. Zu den charakteristischen Eigenschaften, woran man Salicin erkennen kann, gehört die durch starke Schwefelsäure hervorgebrachte rothe

Färbung und der Geruch nach salicyliger Säure, welcher sich entwickelt, wenn man es mit einem wässerigen Gemische von Schwefelsäure und saurem chromsaurem Kalium erwärmt.

Durch Einwirkung gewisser organischer Fermente wie Emulsin, Speichel ꝛc., wird das Salicin unter Aufnahme von Wasser gespalten in Traubenzucker und Saligenin; verdünnte Säuren spalten es ebenfalls und wird dabei das entstehende Saligenin gleich in Saliretin (s. §. 195) verwandelt. — Bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Salicin entsteht das Helicin, $C_{13} H_{16} O_7$, kleine weiße, schwach bitter schmeckende, in Wasser und Alkohol lösliche Nadeln, die mit Hefe, Emulsin oder verdünnten Säuren und Alkalien in salicylige Säure und Traubenzucker gespalten werden.

Das Populin, $C_{20} H_{22} O_8 + 2 H_2 O$, in der Rinde und den Blättern verschiedener Pappelarten, besonders Populus tremula, neben Salicin enthalten, ist Benzoyl-Salicin. Es wird auf dieselbe Weise gewonnen wie das Salicin, künstlich erhält man es beim Zusammenschmelzen von Salicin mit Benzoësäure-Anhydrid, sowie bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Salicin. Es bildet farblose zu Körnchen vereinigte zarte Krystallnadeln, welche bei 100° ihr Krystallwasser verlieren, bei 180° schmelzen und darüber hinaus erhitzt sich zersetzen. Zu seiner Auflösung erfordert es 1900 Theile kaltes, 70 Theile heißes Wasser; in kochendem Alkohol, desgleichen in concentrirter Essigsäure und anderen Säuren ist es leicht löslich und wird aus diesen Lösungen durch Wasser resp. Alkalien gefällt; der Geschmack ist kratzend süßlich. Durch Emulsinlösung wird es nicht verändert, verdünnte Säuren aber zersetzen es bei Siedehitze in Benzoësäure, Saliretin und Zucker. Durch Kochen mit Barytwasser oder Kalkmilch wird es in Benzoësäure und Salicin gespalten.

§. 216. Das Phloridzin, $C_{21} H_{24} O_{10} + 2 H_2 O$, der Bitterstoff in der Wurzelrinde der Obstbäume wird aus diesen Rinden einfach durch Auskochen mit Wasser gewonnen; aus dem mit Thierkohle entfärbten Extracte scheidet sich, wenn er nicht verdünnt ist, das Phloridzin beim Erkalten in farblosen seideglänzenden feinen Krystallen ab; dieselben verlieren bei 100° das Krystallwasser, schmelzen bei 109°, die geschmolzene Masse erstarrt aber wieder bei weiterem Erhitzen, wenn die Temperatur auf 130° gestiegen ist und schmilzt erst wieder bei 160°. Dabei scheint das Phloridzin in eine amorphe Modification überzugehen, die in Wasser weniger löslich ist, allmälig aber wieder in die krystallinische Modification übergeht. In kochendem Wasser und Alkohol löst es sich in jedem Verhältniß, in kaltem Wasser, desgleichen in Aether ist es fast unlöslich; der Geschmack ist bitter, hintennach süßlich, die Auflösung lenkt die Polarisationsebene links ab; durch basisch essigsaures Blei wird sie gefällt, ebenso durch eine Lösung von Baryt in Holzgeist. In Kalilauge löst es sich unzersetzt, die Lösung absorbirt aber Sauerstoff, wird braun und enthält dann Essigsäure und Kohlensäure. — Durch Erwärmen mit verdünnten Säuren wird es unter Aufnahme von Wasser gespalten in Traubenzucker und Phloretin, $C_{15} H_{14} O_5$. Das Phlo-

retin, feinblätterig krystallinisch, weiß, süß schmeckend, in kaltem Wasser fast unlöslich, in heißem Wasser, desgleichen in Aether wenig löslich, in Alkohol und kochender Essigsäure leicht löslich, schmilzt bei 180°, zersetzt sich in höherer Temperatur. Mit Kalilauge giebt es Phloretinsäure (§. 201) und Phloroglucin (§. 194). — Kommt angefeuchtetes Phloridzin mit Ammoniak und Sauerstoff in Berührung, so zerfließt es zu einem dunklen Syrup, aus dem durch gelindes Verdunsten und Waschen mit Alkohol Phloridzeïn, $C_{21} H_{30} N_2 O_{13}$, erhalten wird, eine amorphe tief roth gefärbte Verbindung, welche sich mit noch mehr Ammoniak verbindet und dann mit schön blauer Farbe in Wasser löst.

§. 217. Das Aesculin (Schillerstoff), $C_{30} H_{32} O_{18} + H_2 O$, ist in den verschiedenen Baumrinden, besonders der Roßkastanie und Esche enthalten und dadurch ausgezeichnet, daß seine wässerige Lösung auch noch bei stärkster Verdünnung eine schön schillernde Färbung darbietet, indem sie bei durchfallendem Lichte gelb, in reflectirtem blau erscheint. Behufs der Darstellung des Aesculins wird Roßkastanienrinde mit Wasser ausgekocht, das klare Extract mit Bleizuckerlösung gefällt, die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, dann bis zur Syrupsconsistenz eingedampft, worauf sie nach einiger Zeit zu einem Krystallbrei erstarrt, welcher abgepreßt, aus der heißen wässerigen und alkoholischen Lösung umkrystallisirt wird. Das Aesculin bildet farblose feine Krystallnadeln; ist wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser löslich, schmeckt bitter, schmilzt bei 160° unter Wasserverlust zu einer farblosen Masse. Das Schillern zeigt sich noch an Lösungen, welche weniger als ein hunderttausendstel Aesculin enthalten; durch Alkalien wird es verstärkt, durch Zusatz von Säuren und allen zersetzend wirkenden Substanzen, z. B. Chlor, aufgehoben. Durch basisch essigsaures Blei wird das Aesculin gefällt. Beim Kochen mit alkalischer Kupferlösung schlägt es Kupferoxydul nieder. — Durch wässerige Säuren, desgleichen durch Emulsinlösung wird das Aesculin unter Aufnahme von Wasser gespalten in Zucker und Aesculetin, $C_9 H_6 O_4 + H_2 O$. Das Aesculetin, welches auch fertig gebildet in der Roßkastanienrinde enthalten ist, bildet farblose Nadeln und Blättchen, schmeckt bitter und scharf, verliert bei 100° Wasser und schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 270°; in Wasser, Alkohol und Aether ist es wenig löslich; die Auflösung schillert ähnlich wie diejenige des Aesculins. Seine Lösung reagirt schwach sauer; durch die geringste Menge eines Alkali's wird es gelb gefärbt; Eisenoxydsalze färben die Lösung grün, wenn keine freie Säure zugegen ist.

§. 218. Das Saponin, $C_{32} H_{54} O_{18}$, ist in der Wurzel von Saponaria officinalis (Seifenkraut-Wurzel), Gypsophila Struthium, Polygala Senega und in vielen anderen Wurzeln, desgleichen in verschiedenen Rinden, z. B. in der dadurch besonders ausgezeichneten Peruanischen, einem Baume aus der Familie der Polygaleen angehörigen Casca de Quillay, ferner in Fruchtschalen enthalten, und vielleicht sehr allgemein durch die Pflanzenwelt verbreitet; es zeigen wenigstens manche Pflanzensäfte Eigenschaften, welche an die Gegenwart von Saponin erinnern. Die Reindarstellung des Saponins ist durch seine Unkrystallinität

sehr erschwert. Relativ am reichsten erhält man es aus der Quillaja-Rinde durch Auskochen des Pulvers derselben mit 80procentigem Weingeist: aus dem Filtrate scheidet es sich in weißen Flocken ab, welche man zwischen Papier abpreßt, durch Behandlung mit Aether von adhärirendem Fette reinigt, von neuem in heißem Weingeist löst, und die Lösung mit Thierkohle behandelt. Aehnlich verfährt man, wenn man es aus der getrockneten Seifenkraut-Wurzel darstellen will. Das Saponin ist eine weiße amorphe Masse von Anfangs süßlichem, nachher scharf kratzendem Geschmack, in Wasser, besonders bei erhöhter Temperatur leicht löslich, in absolutem Alkohol schwer, in wässerigen weingeistigen Gemischen leichter, in Aether nicht löslich; das Pulver erregt stark Niesen; es ist giftig. Die wässerige Lösung ist in hohem Grade durch die Eigenschaft, ähnlich einer Seifenlösung zu schäumen, ausgezeichnet; hiermit hängt ihre Geneigtheit Fette in emulsiven Zustand zu versetzen, und die Anwendbarkeit saponinhaltiger Lösungen, z. B. einer Seifenwurzelabkochung, als Waschmittel zusammen. Der physikalische Grund dieser Eigenschaft ist uns völlig unbekannt. Die gewöhnlichen Waschmittel üben mehr oder weniger eine chemische (durch das Alkali bedingte) Nebenwirkung aus, um derentwillen ihre Anwendbarkeit sich nur auf die allerdings am häufigsten vorkommenden Fälle beschränkt, wo eine solche Nebenwirkung ohne nachtheilige Bedeutung für die Faser oder den Farbstoff der zu waschenden Zeuge ist. Saponinlösung kann keine schädliche Wirkung dieser Art hervorbringen; die bis jetzt wohlfeilste Form, in welcher wir uns Saponinlösung verschaffen können, eine Abkochung der Seifenkrautwurzel, ist daher zum Waschen wollener und seidener Zeuge mit Recht empfohlen und auch bereits vielfach zur Anwendung gekommen. Soll sie als Hülfsmaterial bei der Schafwäsche dienen, so wird außer der Kostenrechnung noch in Anschlag zu bringen sein, in welchem Grade sie zur Entfettung der Wolle beiträgt, ob sie nicht vielleicht durch zu weit ausgedehnte entfettende Wirkung mehr Nachtheil als Vortheil bringt. — Bei der Behandlung mit gasförmiger Salzsäure oder rauchender Salpetersäure zerfällt das Saponin in Zucker und Sapogenin, $C_{14} H_{22} O_4$, weiße, schwer lösliche Krystalle.

§. 219. Das Quercitrin, $C_{33} H_{30} O_{17}$, im Quercitron (der aus Nordamerika eingeführten Rinde von Quercus tinctoria, außerdem in den Blüthen der Roßkastanien und in den chinesischen Gelbbeeren enthalten, wird aus Quercitron dargestellt, indem man aus dem weingeistigen Extracte der pulverisirten Rinde den Gerbstoff zuerst durch Leim entfernt, aus dem Filtrate den Weingeist abdestillirt und die ausgeschiedenen Krystalle aus alkoholischer Lösung unter Zusatz von Wasser umkrystallisirt. Kleine chromgelb gefärbte geruchlose, bitter schmeckende Krystalle, in 4 Theilen Alkohol, wenig in kaltem Wasser und Aether, in 425 Theilen heißen Wassers löslich. Die Lösung färbt sich mit Eisenoxydsalzen intensiv dunkelgrün. Mit verdünnten Mineralsäuren gekocht spaltet es sich in Isodulcit und Quercetin, $C_{27} H_{18} O_{12}$, welches auch in der Natur fertig gebildet vorkommt, so in Calluna vulgaris, im Thee, in der Wurzel- und Stammrinde des Apfelbaums und in anderen

Pflanzen. Es stellt ein gelbes Krystallpulver dar, welches unter theilweiser Zersetzung in großen gelben Nadeln sublimirt, in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich ist; von schmelzendem Kalihydrat wird es in Phloroglucin und Quercetinsäure, $C_{15} H_{10} O_7$, gespalten. — Dem Quercitrin sehr ähnlich ist das in den Blättern der Raute (Ruta graveolens) und in den Kappern, den Blüthenknospen von Capparis spinosa vorkommende Rutin, welches durch Säuren in Quercetin und einen nicht gährungsfähigen Zucker gespalten wird.

Das Frangulin, $C_{20} H_{20} O_{10}$, kommt vor in der Rinde, den Beeren und Samen von Rhamnus Frangula und in der Rinde und den Samen von Rhamnus cathartica. Zu seiner Darstellung zieht man die Rinde mit Natronlauge aus, fällt mit Salzsäure, wäscht und trocknet den Niederschlag und zieht aus diesem mit Chloroform das Frangulin aus. Es bildet eine gelbe krystallinische Masse, die bei 226° schmilzt, in kaltem Wasser unlöslich, in heißem Wasser und kaltem Alkohol schwer, in heißem Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich ist; in Ammoniak und wässerigen Alkalien löst es sich mit Purpurfarbe. Mit Säuren giebt es Zucker und Frangulinsäure, $C_{14} H_{10} O_5 + H_2 O$.

Die Ruberythrinsäure, $C_{20} H_{22} O_{11}$, findet sich im Krapp (der Wurzel von Rubia tinctorum). Zu ihrer Darstellung fällt man den heißen wässerigen Auszug der Krappwurzel mit Bleizuckerlösung und setzt zum Filtrat basisch essigsaures Blei, wodurch das unreine Bleisalz der Säure niedergeschlagen wird; durch Zersetzung desselben mit Schwefelwasserstoff wird sie frei und bleibt zwar von dem enstandenen Schwefelblei mechanisch gebunden, geht aber durch Auskochen des letzteren mit Alkohol in die alkoholische Lösung über, durch nochmaliges Binden an Blei und wiederholte Zersetzung dieser Verbindung mittelst Schwefelwasserstoff ꝛc. erhält man sie rein. Die Säure krystallisirt in gelben seidenglänzenden Prismen, ist wenig in kaltem, leicht in kochendem Alkohol löslich, ebenso in Aether. In wässerigen Alkalien löst sie sich mit blutrother Farbe; die wässerige Lösung wird von Barytwasser kirschroth, von basisch essigsaurem Blei, desgleichen von Alaun nach Zusatz von Ammoniak zinnoberroth gefällt. Beim Kochen der alkalischen Lösung färbt sich dieselbe purpurroth, Säuren fällen dann daraus Alizarin; letzteres bildet sich auch neben Zucker beim Kochen der Ruberythrinsäure mit verdünnten Säuren und Alkalien sowie durch Einwirkung eines im Krapp enthaltenen Fermentes.

Das Arbutin, $C_{12} H_{16} O_7$, in den Blättern von Arbutus uvae ursi und Pyrola umbellata, krystallinisch und durch bittern Geschmack ausgezeichnet, spaltet sich durch Emulsinlösung und beim Kochen mit verdünnten Säuren in Zucker und Hydrochinon.

Das Ononin, $C_{30} H_{34} O_{13}$, in der Wurzel von Ononis spinosa, spaltet sich durch Kochen mit Barytwasser in Ameisensäure und Onospin, $C_{29} H_{34} O_{12}$, letzteres durch Kochen mit wässerigen Alkalien in Ononetin, $C_{23} H_{21} O_6$, und Zucker.

Das Daphnin, $C_{31} H_{34} O_{19} + 4 H_2 O$, in der Rinde von

Daphne alpina und D. mezereum, giebt mit Emulsinlösung oder verdünnten Säuren Zucker und Daphnetin, $C_{19} H_{14} O_9$.

Auch die schon beim Rhodanallyl (§. 178) erwähnte Myronsäure, $C_{10} H_{19} NS_2 O_{10}$, gehört zu den Glykosiden. Sie wird aus den schwarzen Senfsamen erhalten, indem man das Pulver derselben zuerst mit Alkohol auskocht und den Rückstand mit Wasser auszieht; sie bildet kleine seidenglänzende, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln.

In der Jalappenwurzel finden sich zwei Glykoside, das Convolvulin, $C_{31} H_{50} O_{16}$, und das Jalappin, $C_{31} H_{56} O_{16}$. — Die Wurzelrinde von Chiococca racemosa enthält Caïncin, $C_{40} H_{64} O_{10}$. — In der Chinarinde, besonders in der falschen (China nova), ist Chinovin, $C_{30} H_{48} O_8$, enthalten; auch in der Tormentillwurzel ist es gefunden. Dasselbe zerfällt durch Salzsäuregas oder Natriumamalgam in einen Zucker und Chinovasäure, $C_{24} H_{38} O_4$.

Das Pinipikrin, $C_{22} H_{36} O_{11}$, ein amorphes stark bitteres Glykosid, ist in den Nadeln von Pinus silvestris und den grünen Theilen von Thuja occidentalis; spaltet sich durch Kochen mit wässerigen Säuren in das leicht verharzende flüchtigölige Ericinol, $C_{10} H_{16} O$, und Zucker.

§. 220. Die Carminsäure, $C_{17} H_{18} O_{10}$, der färbende Bestandtheil des Carmins, findet sich in den Blüthen von Monorda didyma, ist aber besonders ein Erzeugniß verschiedener Schildlausarten, von welchen namentlich die auf gewissen Cactus-Species lebende Coccus Cacti durch Farbstoffgehalt sich auszeichnet. Die getrockneten Weibchen dieser in allen heißen Klimaten gedeihenden Thiere kommen unter dem Namen Cochenille in den Handel. Wegen ihrer Kleinheit (50,000 wiegen nur ungefähr 1 Pfund) und wegen des undeutlichen Hervortretens der Körperorgane hat man sie früher für eine Art Früchte gehalten und daher grana benannt. Wenn man in den Körper des frischen Thieres, nachdem der dasselbe bedeckende weiße Staub mit Aether abgewaschen ist, einschneidet, so fließt ein wenig purpurrothe Flüssigkeit aus, in welcher man durch das Mikroskop rothe Kügelchen um einen größeren Körper herum liegend und in einer farblosen Flüssigkeit schwimmend sieht. Zur Reindarstellung der Carminsäure wird Cochenille mit dem 40fachen Gewichte Wasser gekocht, das Filtrat mit schwach angesäuerter Bleizuckerlösung vermischt, der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit derselben Procedur nochmals unterworfen, die von der zweiten Schwefelbleifällung abfiltrirte Lösung im Vacuum über Schwefelsäure verdampft, $^7/_8$ des Rückstandes in kochendem absolutem Alkohol, das übrige in Wasser gelöst, letztere Lösung mit Bleizucker gefällt. Der so entstandene Bleiniederschlag wird mit jener alkoholischen Lösung digerirt, die klare Flüssigkeit, nachdem sie von der durch Zusatz von Aether hervorgebrachten Fällung abfiltrirt ist, im Vacuum verdunstet. Die so gereinigte Carminsäure ist eine zerreibliche, purpurbraune, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether wenig lösliche Masse, deren wässerige Lösung schwach sauer reagirt und mit alkalischen Erden purpurfarbene Niederschläge giebt. Besonders schön carminroth ist der auf Zusatz von Ammoniak durch

Alaun gefällte Carminlack, und prächtig scharlach gefärbt die durch Zinnsolution hervorgebrachte Fällung. — Die Weibchen der auf der Quercus coccifera in Südeuropa lebenden Coccus Ilicis kommen unter dem Namen Kermes oder Kermesbeeren in den Handel, und enthalten wahrscheinlich gleichfalls Carminsäure als färbenden Bestandtheil. — Mit verdünnter Schwefelsäure spaltet sich die Carminsäure in einen nicht gährungsfähigen Zucker und Carminroth, $C_{11} H_{12} O_7$, eine glänzende, purpurrothe, in Wasser und Alkohol mit rother Farbe lösliche Masse.

Das Glycyrrhizin (Süßholzzucker), $C_{27} H_{36} O_9$, ist der süßschmeckende Bestandtheil des Süßholzes, d. i. der Wurzel der im südlichen Europa wachsenden Glycyrrhiza glabra und echinata. Der eingedampfte Wasserauszug des Süßholzes ist im gewöhnlichen Leben bekannt unter dem Namen Lakritzen (succus liquiritiae). Um es darzustellen, fällt man den heiß bereiteten wässerigen Auszug der Süßholzwurzel mit Bleiessig, zersetzt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff, kocht auf, filtrirt, verdampft und löst den Rückstand wiederholt in absolutem Alkohol. So erhält man das Glycyrrhizin als amorphe gelblichweiße Masse, welche sich mit Basen zu Salzen verbindet, bei 200° schmilzt, in Alkohol und kochendem Wasser leicht löslich ist; es reagirt sauer. Mit verdünnten Säuren giebt es Zucker und amorphes harzartiges Glycyrrhetin, $C_{18} H_{26} O_4$.

In den Wurzeln von Helleborus niger findet sich das narkotisch giftige Helleboreïn, $C_{26} H_{44} O_{15}$, in derjenigen von Helleborus viridis das Helleborin, $C_{36} H_{42} O_6$. — Die früher zu den Alkaloïden gerechneten höchst giftigen Stoffe, welche sich aus der Digitalis purpurea darstellen lassen, gehören aller Wahrscheinlichkeit nach ebenfalls zu den Glykosiden. Man unterscheidet drei verschiedene Körper unter diesen, das krystallinische Digitalin, das amorphe Digitaleïn und eine als substance inerte bezeichnete krystallinische Verbindung. Alle drei können aus den Digitalisblättern erhalten und von einander getrennt werden. Ihre giftige Wirkung übertrifft diejenige der Blätter außerordentlich, das Digitalin soll 60mal stärker wirken. Ob diese Körper wirklich reine Verbindungen sind, muß vorläufig noch dahingestellt bleiben. Das Digitalin soll sich durch Säuren in Zucker und Digitalretin spalten lassen, würde danach also mit Recht den Glykosiden beizuzählen sein.

Die Gerbsäuren.

§. 221. In vielen Rinden, Hölzern, krankhaften (namentlich durch Insektenstiche hervorgebrachten) Mißbildungen, ferner in manchen Wurzeln, Blättern und Früchten, also in den verschiedensten Pflanzenorganen, finden sich eigenthümliche Stoffe, welche bei unzweideutig sauren Eigenschaften doch nur in beschränkterem Sinne die Rolle von eigentlichen Pflanzensäuren für die organische Stoffbildung in der lebenden Pflanzenzelle übernehmen. Es ist vielmehr wahrscheinlich, daß diese Verbindungen

überall, wo sie vorkommen, außer Connex mit den eigentlich vitalen Vorgängen stehen: denn nach ihren chemischen Eigenschaften vertragen sie sich nicht mit dem Eiweiß und anderen Stoffen, von welchen wir wissen, daß wesentlich durch ihre Mitwirkung der den Lebensvorgängen dienende Stoffumsatz vermittelt wird. Auch finden wir sie entweder in Organen, welche selbst als abgestorben oder als Ablagerungsorte für verbrauchte, des Dienstes für die lebendige Stoffmetamorphose nicht mehr fähige, Zersetzungsprodukte organischer Verbindungen anzusehen sind, z. B. in den äußeren Rindenschichten, oder wenn sie mitten zwischen lebensthätigen Zellgeweben, z. B. in der inneren Rindenschicht oder in den Blättern auftreten, so läßt sich annehmen, daß ihr Vorkommen hier auf die Gefäße oder überhaupt diejenigen Elementarorgane beschränkt sei, deren Entwickelung oder Wachsthum schon abgeschlossen ist. Mag nun ihre Bedeutung für die lebende Pflanze sein, welche sie will, so verdienen diese Stoffe schon wegen ihres so allgemeinen und häufig sehr reichlichen Vorkommens, und wegen ihrer umfangreichen technischen Anwendung die größte Beachtung, und für uns um so mehr, als ihre Gewinnung eine sehr wichtige Aufgabe der Forstcultur ist, und auch der eigentliche Landwirth darauf bedacht sein muß, einzelne Pflanzen in das Bereich seiner Produktion mit hineinzuziehen, welche wegen ihres reichlichen Gehaltes an solchen Stoffen vielleicht unter geeigneten Bodenverhältnissen auch die landwirthschaftliche Cultur lohnen möchten. Von ihrer Anwendung in der Gerberei nennt man sie Gerbstoffe, oder wegen ihrer zugleich sauren Eigenschaften Gerbsäuren. Diese eben erwähnte Benutzung derselben gründet sich darauf, daß sie, indem sie sich mit der thierischen Haut chemisch verbinden, diese in Leder verwandeln. Auch mit dem Leim und den Eiweißstoffen geben sie unlösliche, der Fäulniß in einem gewissen Grade widerstehende Verbindungen. Die Gerbstoffe zeichnen sich ferner aus durch herben, zusammenziehenden Geschmack, welcher zugleich auf die arzneiliche, nämlich adstringirende Wirkung derselben hindeutet. Sie sind unkrystallisirbar; in Wasser, zum Theil auch in Alkohol und Aether löslich; lassen sich nicht unzersetzt verflüchtigen, liefern aber bei der Destillation Brenzsäuren. Durch Oxydation, desgleichen durch eigenthümliche Fermentation, auch durch Säuren und Alkalien zerfallen sie in einfacher zusammengesetzte krystallisirbare Säuren, welche für jede Art von Gerbstoff besondere sind. Mit Eisenoxydsalzen geben sie charakteristische Färbungen, welche man früher zur genaueren Unterscheidung der einzelnen Gerbstoffe benutzte, indem man sie zusammengruppirte, je nachdem sie mit Eisenoxydsalzen schwarzblaue, graue oder grüne Färbungen hervorbringen. Diese Gruppirung hat keinen Werth mehr, seitdem man weiß, daß sie auf zum Theil zufälligen Modificationen beruht. In Bezug auf den Namen Tannin, welchen der Gerbstoff führt, ist noch zu bemerken, daß er sich auf die Benutzung der Tannenrinde als Gerbmaterial (tannare, mit Tannenrinde gerben) bezieht. Denselben Namen benutzt man auch zur Bezeichnung der Verbindungen der Gerbsäuren, die Tannate genannt werden. Erst nach und nach ist man auf die große Mannigfaltigkeit und zum Theil wesentliche Verschiedenheit in der Zu-

sammensetzung und sonstigen chemischen Natur der Gerbsäurearten aufmerksam geworden. Es haben aber noch nicht alle eine gründliche Untersuchung erfahren, was hauptsächlich in der Schwierigkeit ihrer Reindarstellung und in ihrer Leichtveränderlichkeit zu suchen ist. Von den meisten steht es fest, daß sie zu den Glykosiden zu rechnen sind. Am genauesten kennen wir die Gallusgerbsäure mit ihren Zersetzungsprodukten. Ihr wird daher auch für unseren Zweck eine ausführlichere Betrachtung zu widmen sein, indem wir uns, was die übrigen Gerbsäuren betrifft, mehr auf die nähere Bezeichnung ihres Vorkommens und ihrer technischen Beziehungen beschränken.

§. 222. Die Gallusgerbsäure, Tannin, $C_{27} H_{22} O_{17}$, ist in den Galläpfeln, d. i. in den durch den Stich der Gallwespe (Cynips folii quercus) auf den Blättern und jungen Zweigen der Färbereiche (Quercus infectoria) hervorgebrachten Auswüchsen enthalten. Auch der Gerbstoff des Sumachs, der zerstampften Blätter und jungen Zweige verschiedener Rhus-Arten, besonders Rhus coriaria, sowie der Gerbstoff des grünen Thees scheinen mit ihr identisch zu sein. Das Weibchen der Gallwespe verwundet mit seiner Legröhre die Oberhaut der jungen Zweige und Blätter, auch wohl der Eichelkelche (wodurch die Knoppern entstehen), und legt ein Ei in jede Wunde. Diese überwächst mit einer kugeligen Wucherung, innerhalb deren sich das Ei zur Made entwickelt, welche, ehe sie zu einer weiteren Entwickelung übergeht, den Gallapfel durchbohrt und aus ihm herauskriecht. Am besten, d. h. am gerbstoffreichsten, sind die asiatischen Galläpfel, besonders die chinesischen, und unter ihnen haben wieder diejenigen den Vorzug, welche vor dem Auskriechen der Made gesammelt sind; sie sind kleiner, dichter, weniger schwammig und dunkler gefärbt als die bereits durchbohrten. Ihr Gerbstoffgehalt beträgt bis zu 75 Procent. Die aus dem südlichen Europa stammenden, durch den Stich anderer Gallwespen erzeugten Galläpfel haben keine höckerige, sondern eine glatte Oberfläche und sind von geringerem Werthe. Die beim Trocknen zusammenschrumpfenden deutschen Galläpfel, von den Blättern unserer einheimischen Eichen, haben nicht mehr Gerbstoff wie die Eichenblätter.

Zur Darstellung des Gallusgerbstoffes bedient man sich am besten des von Pelouze zuerst angewandten Verfahrens, welches auf dem Princip der Deplacirung oder Verdrängung beruht und zugleich die oxydirende Einwirkung der Luft ausschließt, auch die Verunreinigung der sich bildenden Gerbstoffauflösung mit anderen den Gerbstoff in den Galläpfeln begleitenden löslichen Substanzen verhütet. Als Auflösungsmittel dient gewöhnlicher Schwefeläther, dessen Wassergehalt genügt, aus dem Galläpfelpulver, welches von dem Aether durchtränkt wird, den Gerbstoff aufzulösen, während der Aether diese Auflösung einhüllt und einige anderweitige Bestandtheile aus den Galläpfeln aufnimmt, welche bei Anwendung von reinem Wasser in dieses mit übergegangen sein würden. Die Extraction wird mit Hülfe eines Glascylinders bewirkt, welcher sich nach unten trichterförmig verengt und oben durch einen Kork- oder eingeschliffenen Glasstöpsel verschlossen werden kann; der untere Theil mündet

in eine untergesetzte Glasflasche. Nachdem die untere Oeffnung des Cylinders mit etwas Baumwolle verstopft ist, füllt man denselben bis zu $^3/_4$ der Höhe mit dem feinen Galläpfelpulver, tränkt dieses mit Aether, gießt den übrigen Raum des Cylinders noch voll Aether und verschließt dann die obere Mündung luftdicht, so daß der Aether verhindert ist abzufließen; erst nach einiger Zeit, wenn nämlich die Auflösung des Gerbstoffes innerhalb des Galläpfelpulvers erfolgt ist, lüftet man den Kork, so daß nun die Flüssigkeit langsam in die untergesetzte Flasche abfließen kann. Der in der Flasche sich ansammelnde Aether theilt sich in zwei Schichten, von welchen die untere eine syrupdicke wässerige Gerbsäurelösung ist, welche neben dem Gerbstoff nur ein wenig Aether aufgelöst enthält; die obere besteht aus Aether, in welchem sich nur wenig Gerbstoff, außerdem aber etwas Gallussäure, Farbstoff und einige andere Bestandtheile der Galläpfel gelöst befinden. Das Aufgießen neuen Aethers auf das Galläpfelpulver wird so oft wiederholt, als sich die unten ablaufende Flüssigkeit noch in zwei Schichten theilt. Es findet bei dem Hindurchsickern des Aethers durch das Galläpfelpulver nicht nur eine einfache Auflösung der löslichen Stoffe und ein Abfließen des Gelösten statt, sondern der von oben herabkommende Aether drängt aus den Theilen des Galläpfelpulvers, mit welchen er auf seinem Wege in Berührung kommt, die daselbst schon vorher gebildete Auflösung vor sich her, verdrängt oder deplacirt sie, weshalb die ganze Procedur eine Verdrängungsoperation heißt. Bei jeder Auswaschung eines Filterinhaltes, beim Decken des Zuckers und vielen ähnlichen Arbeiten findet dasselbe Princip Anwendung. Die am Boden der Flasche angesammelte syrupsdicke Gerbsäurelösung wird, nachdem die darüberstehende Aetherschicht entfernt ist, im luftleeren Raume neben Schwefelsäure zur Trockne abgedampft: Die Gerbsäure bleibt als unkrystallinische, poröse zerreibliche Masse zurück; sie ist in der Regel schwach gelblich gefärbt, zuweilen auch ganz farblos. Um sie von der kleinen Menge Aether, welche sie hartnäckig zurückhält, zu befreien, löst man sie nochmals in wenig Wasser und verdampft die Auflösung wieder im Vacuum. Die so gewonnene Gerbsäure enthält nur 1 Proc. fremde Beimengungen. — Statt Aether wendet man zum Ausziehen der Galläpfel auch ein Gemisch von Aether mit Alkohol an. Auch durch einfaches Ausziehen von Galläpfelpulver mit Wasser erhält man eine Gerbsäurelösung, welche Galläpfeltinktur heißt, und als Reagens oder zu anderen Zwecken, wo die Gerbsäure nicht vollkommen rein zu sein braucht, angewandt werden kann.

Eigenschaften. Die Gerbsäure zeigt selbst unter dem Mikroskope keine Spur von Krystallisation. Sie ist im reinen Zustande vollkommen farblos, in der Regel ist sie jedoch etwas gelb gefärbt, und diese Farbe wird an der Luft und unter dem Einflusse des Lichtes noch dunkler. In Wasser ist sie leicht löslich, ihre Löslichkeit wird aber durch Gegenwart von Alkali-Salzen sehr vermindert, so daß sie durch Zusatz von essigsaurem Kalium, Kochsalz &c. aus der wässerigen Lösung wieder abgeschieden werden kann; auch in Alkohol und wasserfreiem Aether ist sie

löslich, aber nicht in fetten und ätherischen Oelen. Die wässerige Lösung röthet Lackmuspapier und besitzt einen stark adstringirenden Geschmack; bei Abschluß der Luft läßt sie sich lange Zeit unverändert aufbewahren. Nach seinem allgemeinen chemischen Verhalten ist der Gallus-Gerbstoff eine dreibasische Säure; durch stärkere Mineralsäuren wird er aus seinen Lösungen gefällt. Mit den übrigen Gerbstoffarten hat er ferner die Eigenschaft gemein, die löslichen eiweiß- und leimartigen Verbindungen zu fällen, und mit den unlöslichen (Muskelfaser, thierische Haut, Blase ꝛc.) sich so zu verbinden, daß diese ihn aus seiner wässerigen Auflösung vollständig sich aneignen, und dadurch in ihren Eigenschaften wesentliche Veränderungen erleiden. Der Niederschlag, welchen Gerbsäure in einer Leimauflösung hervorbringt, ist, so lange die Gerbsäure nicht im Ueberschuß zugesetzt wurde, weiß und undurchsichtig und verschwindet beim Erwärmen der Flüssigkeit; bei überschüssiger Gerbsäure aber ist er grau und ballt sich zu einer lederartigen elastischen Masse zusammen — Die Salze der Gerbsäure mit Alkalien sind in Wasser löslich und schmecken adstringirend, fällen aber nicht die Leimlösung; ihre Lösungen färben sich an der Luft bald braun und zersetzen sich; die neutralen Erd- und Metallsalze sind unlöslich. Unter den letztern sind einige, welche mit zur Charakterisirung der Gallusgerbsäure dienen, und daher besonders Beachtung verdienen: namentlich die Niederschläge, welche sie mit Eisenoxydsalzen und Brechweinsteinlösung giebt. Werden concentrirte Lösungen von Eisenoxydulsalzen und Gerbsäure vermischt, so bildet sich ein weißer gelatinöser Niederschlag, welcher in überschüssigem Wasser löslich ist, daher in verdünnten Lösungen überhaupt gar nicht entsteht. Eisenoxydlösungen werden aber durch Gallusgerbsäure schwarzblau gefärbt, und bei überschüssig zugesetzter Gerbsäure bildet sich ein Niederschlag, welcher aus einer Verbindung von Gerbsäure mit Eisenoxyd und Eisenoxydul (letzteres durch partielle Reduction des Eisenoxydes entstanden) besteht. Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn ein Eisenoxydulsalz mit Gerbsäure vermischt dem oxydirenden Einflusse der Luft ausgesetzt wird. Der Niederschlag ist, wenn er in verdünnter Lösung sich bildet, so fein vertheilt, daß er lange suspendirt bleibt und die einzelnen Theilchen sich nicht deutlich unterscheiden lassen; dabei ist er so intensiv gefärbt, daß sich mittelst Gerbsäure noch äußerst kleine Mengen von aufgelöstem Eisenoxyd unterscheiden lassen. Die Flüssigkeit, aus welcher sich der Niederschlag des gerbsauren Eisenoxyd-oxyduls abgesetzt hat, ist dunkelgrün gefärbt. Wird der durch überschüssige Gerbsäure bewirkte Niederschlag gekocht, so wird das Eisenoxyd auf Kosten der Gerbsäure vollständig zu Eisenoxydul reducirt, und die Flüssigkeit wird unter Entweichung von Kohlensäure farblos. Das gerbsaure Eisenoxyd-oxydul ist der eigentlich färbende Bestandtheil der gewöhnlichen Tinte, welche man durch Vermischen einer Eisenvitriollösung mit Galläpfelextract und durch Zusatz von arabischem Gummi bereitet. Letzteres dient dazu, das Fließen der Tinte auf dem Papier zu verhindern und den gefärbten Niederschlag suspendirt zu erhalten. Die häufig saure Beschaffenheit dieser Tinte beeinträchtigt ihren Werth beim Gebrauche von Stahlfedern sehr. Aus

diesem Grunde haben andere Tinten eine große Verbreitung gefunden, so z. B. die Chromtinte, welche durch Zusatz von gelbem chromsaurem Kalium zu einer Blauholzabkochung erhalten wird; die sehr verbreitete Alizarintinte enthält gerbsaures Eisenoxydduloxyd in Oxalsäure gelöst und Indigolösung; als Conservirungsmittel, um das Schimmeln und überhaupt die Zersetzung der Tinten zu verhindern, wendet man sehr häufig Holzgeist an. Eine höchst wichtige Anwendung macht man von den Galläpfeln in der Färberei: um nämlich mittelst ihres Gerbstoffes auf Garnen und Zeugen, welche mit Eisensalzen angebeizt sind, schwarze oder schwarzgraue Farben und andere dunkle Farben-Nüancen hervorzubringen. — Mit Brechweinsteinlösung giebt die Gallusgerbsäure einen weißen gelatinösen Niederschlag. Endlich ist noch das Verhalten der Gerbsäure gegen Pflanzenalkaloïde hervorzuheben, sofern nämlich eine Gerbsäureauflösung mit den meisten derselben Niederschläge giebt, welche in Wasser schwer löslich, aber löslich in freien Säuren, selbst in Essigsäure, sind. Es können daher diese Niederschläge nur dann entstehen, wenn die Flüssigkeit, in welcher sich das Pflanzenalkaloïd gelöst befindet, vorher genau neutralisirt worden war.

§. 223. Zersetzungen der Gerbsäure. Während bisher allgemein angenommen wurde, daß die Gallusgerbsäure durch Einwirkung von Säuren und Alkalien, sowie durch einen besonderen Gährungsproceß in Gallussäure und Zucker gespalten würde, gelang es zuerst Schiff, eine ganz reine Gallusgerbsäure herzustellen, welche durch die genannten Agentien nicht in Gallussäure und Zucker zerlegt, sondern nur in Gallussäure verwandelt wurde. Darnach haben wir die Gallusgerbsäure nicht als ein Glykosid anzusehen, sondern vielleicht als Digallussäure, $C_{14}H_{10}O_9$. Diese Umsetzung kann man am besten an einer verdünnten Gerbsäurelösung beobachten, indem diese unter Absorption von Sauerstoff aus der umgebenden Luft und unter Freiwerdung eines der absorbirten Sauerstoffmenge gleichen Volums Kohlensäure sich trübt, und allmälig Krystalle von Gallussäure ausgeschieden werden. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie in Rufigallussäure verwandelt. — Wird die Gallusgerbsäure auf 210—215° erhitzt, so liefert sie Kohlensäure und Pyrogallussäure, im Rückstande findet sich Gallhuminsäure (Melangallussäure), $C_6H_4O_2$; letztere Verbindung entsteht allein beim schnellen Erhitzen der Gerbsäure auf 250°. — Beim Schimmeln eines Galläpfelextractes an der Luft bildet sich neben Gallussäure die Ellagsäure, $C_{14}H_6O_8 + 2H_2O$, welche auch in der Tormentillwurzel fertig gebildet vorhanden ist. Die Bezoarsteine, worunter man bekanntlich gewisse Darmconcretionen pflanzenfressender Thiere versteht, welche im Oriente wegen ihrer Heilkräfte hochgeschätzt sind, bestehen häufig zum größten Theile aus Ellagsäure. Die reine Ellagsäure ist ein blaßgelbes, aus mikroskopischen Krystallen bestehendes, geruch- und geschmackloses, in Wasser und Alkohol sehr wenig, in Aether gar nicht lösliches Pulver. Von Kalilösung wird sie mit safrangelber Farbe gelöst; die Auflösung färbt sich an der Luft dunkler, indem die Ellagsäure zerstört wird. Beim Erhitzen wird sie verkohlt und partiell sublimirt, ohne

zu schmelzen. Gegen Eisensalze verhält sie sich ähnlich der Gerbsäure und Gallussäure.

§. 224. Die übrigen Gerbsäuren sind zum Theil noch sehr ungenügend bekannt. Von ihnen verdienen besondere Erwähnung:

Die Catechugerbsäure von noch unbekannter Zusammensetzung. Sie findet sich im Catechu, dem eingedickten Extracte von Acacia Catechu, Areca Catechu und Nauclea Gambir (aus Ostindien). Sie ist der Gallusgerbsäure sehr ähnlich, giebt mit Eisenoxydsalzen aber einen schmutziggrünen Niederschlag. Mit Brechweinsteinlösung giebt sie keinen Niederschlag, fällt aber Leim und die Proteïnstoffe; läßt sich nicht in Gallussäure verwandeln. — Mit ihr zusammen kommt vor das Catechin oder die Catechusäure, $C_{13} H_{12} O_5$; ist wahrscheinlich auch im Kino und im Waldmeister enthalten. Farblose, etwas bitter und adstringirend schmeckende Nadeln, die bei 217° schmelzen. Färbt sich an der Luft röthlich, dann braun; reducirt die edlen Metalle aus den Lösungen ihrer Salze, giebt beim Erhitzen Kohlensäure, Kohlenoxyd und Brenzcatechin, mit schmelzendem Kalihydrat Protocatechusäure und Phloroglucin.

Die Kinogerbsäure bildet den Hauptbestandtheil des Kino, ein sprödes Extract aus Coccoloba uvifera (Westindien) und Pterocarpus erinaceus (Afrika). Sie färbt Eisenoxydsalze schwarzgrün und liefert mit Kalihydrat geschmolzen Phloroglucin.

Die Moringerbsäure, $C_{13} H_{10} O_6 + H_2 O$, ist neben morinsaurem Calcium im Gelbholze (dem Holze von Morus tinctoria) enthalten, und befindet sich besonders reichlich und relativ rein in der Mitte großer Blöcke dieses Holzes als rothgelbe Ablagerung. Aus dem heißen concentrirten wässerigen Auszuge des Holzes scheidet sich beim Erkalten morinsaures Calcium ab, durch ferneres Verdampfen der Lösung erhält man die Moringerbsäure, und reinigt sie durch Umkrystallisiren aus heißer wässeriger, zuletzt salzsäurehaltiger Lösung. Hellgelbes aus mikroskopischen Krystallen bestehendes Pulver von süßlich adstringirendem Geschmack, in 2 Theilen kochendem, 6,5 kaltem Wassers, leicht in Alkohol und Aether löslich. Die Lösung giebt mit Eisenoxydulsalzen einen schwarzgrünen Niederschlag. Sie schmilzt bei 200°; bei stärkerem Erhitzen zerfällt sie in Kohlensäure, Carbolsäure und Brenzcatechin. Mit Zink und Schwefelsäure behandelt giebt sie Phloroglucin und Machromin, $C_{14} H_{10} O_5$, farblose, flimmernde Krystalle, die sich durch Licht und Luft dunkelblau färben. — Aus dem heiß bereiteten, durch Abdampfen gehörig concentrirten und filtrirten wässerigen Auszuge des Gelbholzes scheidet sich nach dem Erkalten das Calciumsalz der Morinsäure (Morin), $C_{12} H_8 O_5$, als schwefelgelbes krystallinisches Pulver ab. Die daraus durch Oxalsäure frei gemachte Säure bildet, aus Alkohol krystallisirt, farblose glänzende Nadeln, färbt sich aber an der Luft besonders durch Aufnahme von Ammoniak gelb. In Alkohol und Aether ist sie leicht, in heißem Wasser wenig, in kaltem fast gar nicht löslich; wird durch Natriumamalgam und schmelzendes Kalihydrat in Phloroglucin übergeführt.

Chinagerbsäure. Die Chinarinden enthalten diesen Gerbstoff, welcher in ihnen zum Theil mit Chinin und Cinchonin verbunden ist. Wird die Rinde mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen, und das Extract mit Magnesia gekocht, so enthält der Niederschlag, welcher entsteht, außer der überschüssig angewandten Magnesia die China-Alkaloïde und den Gerbstoff. Er wird in Essigsäure gelöst, aus der Auflösung durch basisch essigsaures Blei der Gerbstoff gefällt, und der Bleiniederschlag durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Der so frei gemachte Gerbstoff erscheint nach dem Abdampfen schwach gelblich; ist in Wasser, Weingeist und Aether löslich, schmeckt rein zusammenziehend; fällt Eisenoxydsalze graugrün, Brechweinsteinlösung grau. Wird die wässerige Lösung des Chinagerbstoffes der Luft ausgesetzt, so absorbirt er Sauerstoff, und es scheidet sich Chinaroth, $C_{28} H_{22} O_{14}$, ab, eine rothbraune amorphe Substanz, deren alkalische Lösungen sich an der Luft tief dunkelroth färben. Auch beim Kochen der Chinagerbsäure mit verdünnten Säuren entsteht Chinaroth neben Zucker.

Die Eichenrinden-Gerbsäure ist neben etwas Gallussäure in der Rinde der Eichen enthalten, und wird daraus durch Fällung mit essigsaurem Blei und Zersetzung des Niederschlages durch Schwefelwasserstoff gewonnen. Es ist eine gelbbraune, amorphe, leicht lösliche Masse, deren Lösung sich mit Eisenchlorid tief blau färbt. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure giebt sie Zucker und das dem Chinaroth sehr ähnliche Eichenroth, welches vielleicht schon in der Eichenrinde fertig gebildet ist.

Den beiden letztgenannten Gerbsäuren sehr ähnlich verhalten sich die in der Ratanhia-Wurzel, der Farn-Wurzel und der Tormentill-Wurzel vorkommenden und nach diesen benannten Gerbsäuren. Sie alle spalten sich beim Kochen mit verdünnten Säuren in Zucker und einen dem Chinaroth und Eichenroth sehr ähnlichen Körper, die mit schmelzendem Kalihydrat Phloroglucin und Protocatechusäure geben.

Die Kaffeegerbsäure, $C_{15} H_{18} O_8$, ist im Kaffee, dem Paraguaythee (Ilex paraguayensis) und in den Wurzeln von Chiococca racemosa enthalten. Ihre Gegenwart läßt sich leicht nachweisen in dem Wasser, womit man ungerösteten Kaffee abgewaschen oder das Pulver desselben ausgezogen hat; vollständiger jedoch läßt sie sich mit heißem Wasser ausziehen; die Abkochung wird mit basisch essigsaurem Blei versetzt, der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt; die von dem Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit im Vacuum verdunstet giebt einen Rückstand, aus welchem Weingeist die Kaffeegerbsäure löst; nach dem Verdampfen des Weingeistes stellt sie ein braunes Extract dar, welches in Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol schwieriger löslich ist. Die wässerige Lösung schmeckt säuerlich herbe, und färbt sich an der Luft grün unter Bildung von Viridinsäure. Alkalien färben die Auflösung rothbraun; an der Luft wird das alkalische Gemisch sehr bald intensiv grün. Die wässerige (besonders die sehr verdünnte) Lösung der Kaffeegerbsäure wird durch salpetersaures Eisenoxyd schön smaragdgrün gefärbt; sie fällt weder Brechweinsteinlösung noch Leim, wohl aber Eiweiß. Mit kochender

Kalilauge giebt sie Zucker und Kaffeesäure, mit Kalihydrat geschmolzen Protocatechusäure.

§. 225. Die Menge der Gerbsäure in den gerbstoffhaltigen Materialien. Die umfangreiche Verwendung, welche man von gerbstoffhaltigen Pflanzen oder ihren Extracten in der Gerberei, zum Färben und anderen technischen Zwecken macht, läßt eine genaue Kenntniß des Gerbstoffgehaltes der jenen Zwecken dienenden Gewächse oder pflanzlichen Produkte wünschenswerth erscheinen. Was die technischen Operationen selbst betrifft, bei welchen eine Verwendung gerbstoffhaltiger Pflanzenprodukte stattfindet, so kann hier eine nähere Beschreibung derselben nicht gegeben werden. Unser besonderes Interesse für die Gerbstoffpflanzen bezieht sich theils auf ihre Cultur oder auf ihre Ausnutzung, wenn der Boden, über welchen wir disponiren, sie uns ohne unser Zuthun gewährt, theils auf die Betheiligung des Gerbstoffes der landwirthschaftlich cultivirten Gewächse an deren Verwendung zu eigentlich landwirthschaftlichen Zwecken, also namentlich wenn sie als Futter- oder Düngermaterialien dienen sollen.

Ueber die Menge von Gerbstoff in verschiedenen Rinden, Blättern, Pflanzenextracten &c. liegen zahlreiche Untersuchungen vor, deren Resultate aber oft sehr wesentlich von einander abweichen, was hauptsächlich seinen Grund in den verschiedenen dabei angewandten Methoden hat. Außerdem wird auch die Abhängigkeit des Gerbstoffgehaltes der Rinden, namentlich der Eichenrinde, von dem Alter, und die Ungleichheit in den verschiedenen Rindenschichten durch die Praxis bestätigt, wonach die Rinden jüngerer Bäume oder jüngerer Aeste den Vorzug genießen, und die inneren Rindenpartien viel höher geschätzt werden wie der borkige Theil. Folgende (Muspratt's „technischer Chemie“ entnommene) Zahlen mögen wenigstens einen Ueberblick über den Gerbstoffgehalt verschiedener Materialien geben.

In 100 Theilen enthalten an Gerbstoff:

Bombay-Catechu	55,0
Bengal	44,0
Kino	75,0
Aleppo-Galläpfel	60—66
Chinesische "	59—70
Istrische "	24,0
Knoppern	30—33
Ratanhiawurzel	38,3—42,6
Beste Eichenrinde	19—21
Alte "	9—16
Junge "	15,2
Dieselbe im Frühjahr . .	22,0
Gambir	40,0
Fichtenrinde	5—7
Birkenrinde	1,6
Buchenrinde	2,0
Lärchenrinde	1,6

Haselnußrinde	3,0
Kastanien aus Amerika .	8,0
„ „ Carolina .	6,0
„ „ Frankreich .	4,0
„ „ Spanien .	0,5
Roßkastanien	2,0
Italienische Pappel . . .	3,5
Ulmenrinde	2,9
Weidenrinde, innere . .	16,0
„ mittlere . .	3,0
„ Zweig= . .	1,4
„ Trauerweide .	16,0
Ellernrinde	36,0
Kirschbaum	24,0
Cornelkirsche	19,0
Hollunder	2,3
Aprikose	32,0
Granatbaum	32,0
Tormentillwurzel	46,0
Sassafraswurzelrinde . .	58,0
Nelkenwurzel	41,0
Dividivi	32,5—49,2
Sumach	5,0—19,1

Ueber den Gerbstoffgehalt der Hölzer, Blätter, Wurzeln, Blüthen= und Fruchtorgane wissen wir im Ganzen nur wenig. Die Extracte einzelner Hölzer dienen als gerbstoffreiches Material, z. B. das schon erwähnte Catechu; häufig sind dem Gerbstoff besondere Farbstoffe beigemengt, z. B. in dem Campecheholz das Hämatoxylin, in dem Gelbholz (von Rhus Cotinus) ein gelber Farbstoff. Bei der Verwendung der Hölzer in der Tischlerei, besonders zu Fournieren, ist der Gerbstoff oft von Wichtigkeit für die Dauerhaftigkeit des Holzes und als Ursache der charakteristischen Färbung, welche durch Beizung des Holzes, durch Licht und Luft hervorgebracht oder modificirt wird. In den Blättern ist der Gerbstoff vielleicht ebenso allgemein verbreitet wie in den Rinden und Hölzern, wovon man sich schon durch den Geschmack überzeugen kann: dieser ist deutlich adstringirend, z. B. bei den Blättern der Eiche, Buche, Ulme, Bärentraube, Rose, Granate, Preißelbeere, Heidelbeere, Brombeere, verschiedenen Erikas ꝛc. Von gerbstoffhaltigen Wurzeln geben uns Beispiele Tormentilla erecta, Geum urbanum und rivale, Polygonum bistorta, Lythrum Salicaria und viele andere. Unter den genannten ist die Tormentillwurzel mit dem besten Erfolge als Surrogat der Eichenrinde zum Ledergerben benutzt worden. Endlich die Blüthen= und Fruchtorgane betreffend, so verdienen hervorgehoben zu werden die Schoten der Hülsengewächse, die Blumenblätter vieler Labiaten, die Kerne und Hülsen der Weinbeeren.

§. 226. Die landwirthschaftlich wichtigen Beziehungen der Gerbsäuren sind oben bereits angedeutet. Es muß der näheren

Beachtung und Prüfung intelligenter Landwirthe überlassen bleiben: ob und in wie weit die landwirthschaftliche Pflanzenproduktion sich mit Erfolg auf gerbstoffreiche Gewächse ausdehnen lasse, oder wenigstens die Vegetation der im landwirthschaftlichen Sinne sterilen Bodenflächen, z. B. des Haidelandes und des Moorbodens, einer Ausbeutung in diesem Sinne fähig sei. — Eine nicht mindere Beachtung verdienen von jener Seite alle diejenigen gerbstoffhaltigen Gewächse, welche wegen ihrer adstringirenden Eigenschaften bei der Ernährung der landwirthschaftlichen Hausthiere in diätetischer Beziehung von Bedeutung sind. — Von ganz besonderem Interesse ist endlich der Gerbstoff und die aus seiner Zersetzung hervorgehenden Produkte als Bodengemengtheile. Man unterscheidet schon längst geradezu einen adstringirenden Humus, und versteht darunter die in Verwesung begriffenen Ueberreste gerbstoffhaltiger Gewächse, z. B. des Haidekrautes und des Laubes mancher Bäume, besonders der Eichen. Mit Recht wird dieser Humus als schädlich für die Vegetation aller landwirthschaftlichen Culturgewächse, allenfalls mit Ausnahme des Buchweizens, angesehen, und es gilt als allgemeine Regel: Bodenarten, welche solchen Humus enthalten, mit Hülfe von Mergel, Kalk und stark ammoniakalischem Miste culturfähig zu machen, wenn man es nicht in geeigneten Fällen vorziehen will, zu der noch energischeren Operation des Brennens der ganzen Humusdecke seine Zuflucht zu nehmen. Die Wirkung des Kalkes und ammoniakalischer Gemische muß nach dem, was wir über die zerstörenden Einwirkungen der Alkalien auf den Gerbstoff kennen, vollständig gerechtfertigt erscheinen, und wir dürfen erwarten, daß, wenn solche Mittel in dem gehörigen Umfange in Anwendung kommen, schon in kurzer Zeit das gewünschte Resultat sich herausstellt. Soll die Wirkung rasch und sicher hervortreten, so ist die Kalkdüngung am meisten zu empfehlen, und zwar eine recht starke Kalkdüngung von wenigstens 50 Ctr. auf den Magdeburger Morgen. Zu comparativen Versuchen über die Leistungen des Kalkes, wenn er als ein Mittel zur Zerstörung gerbstoffhaltiger Beimischungen im Boden dienen soll, möchten sich u. a. solche Bodenflächen eignen, welche durch die Begrenzung von Waldrändern dem Laubabfalle unterworfen sind. Der nachtheilige Einfluß, den dieser Laubabfall, besonders von Eichen, auf die Feldvegetation ausübt, ist allbekannt. — Die Benutzung von Haidekraut und adstringirendem Baumlaube als Einstreumaterial macht es nothwendig, solchen Dünger nicht zu frisch auf den Acker zu bringen, oder ihn vor seiner Aufbringung eine Zeit lang mit Kalk durchschichtet in Haufen liegen zu lassen. Wendet man diese Vorsicht an, so kann man mit Sicherheit darauf rechnen, daß nicht nur jede etwaige nachtheilige Wirkung des gerbstoffhaltigen Streumaterials mit der Zerstörung des Gerbstoffes vollständig aufgehoben werde, sondern es trägt auch solche Streu, im Vergleich zu dem, was das Stroh als Streumaterial leistet, wesentlich zur Vermehrung und Verbesserung des Düngers bei, da sie das Stroh an Stickstoffgehalt und an animalischen Stoffen, welche zur Pflanzenernährung wesentlich beitragen, übertrifft.

Payen stellte besondere Versuche über die Wirkung des Gerbstoffes

auf die Wurzeln der Pflanzen an. Er ließ Samen von Weizen, Gerste, Hafer und Mais in Berührung mit Wasser keimen, welches $^1/_{1000}$ Gerbstoff aufgelöst enthielt; die Würzelchen aller dieser Samen nahmen nach und nach eine braune Färbung an; nur wenige entwickelten sich, und diese höchst unvollkommen. Erst nachdem der Gerbstoff durch seine Vereinigung mit dem Kleber und anderen Bestandtheilen des Samens aus dem Wasser verschwunden war, entwickelten sich einige Adventivwurzeln, während die ersten Wurzeln als abgestorben angesehen werden konnten. Beim Fortschreiten in der Entwickelung der neuen Wurzeln ging auch die Entwickelung der Plumula zu einem grünen Stengel von Statten. Außerdem erweiterte er diese Versuche noch dahin, daß er mehrere bereits in destillirtem Wasser entwickelte Weizenpflänzchen, deren Wurzeln eine Länge von 3 bis 5 Centimetern erreicht hatten, in jene Gerbstoffauflösung stellte; nach 2 Tagen nahmen die Wurzeln deutlich eine bräunliche Färbung an, welche an den Spitzen viel dunkler war, und welche sich nach und nach der Flüssigkeit mittheilte. Die Stengel wurden allmälig blässer grün, später schwach gelblich; die Entwickelung der Wurzeln hörte auf, und die der Stengel verlangsamte sich dergestalt, daß nach Verlauf von 10 Tagen ihre Länge fast um die Hälfte geringer war als diejenige, welche ähnliche Samen in bloßem destillirten Wasser erlangt hatten. In einer $^2/_{1000}$ reinen Gerbstoff enthaltenden Lösung wurden die Wurzelendigungen von gekeimten Weizenkörnern bei 15—17° Temperatur schon nach Verlauf von 24 Stunden merklich gebräunt.

In der Fähigkeit, Gerbstoff oder die aus der Verwesung desselben hervorgegangenen Produkte im Boden vertragen zu können, zeigen die Gewächse unter einander eine große Verschiedenheit. Die haidekrautartigen Pflanzen und diejenigen überhaupt, welche auf ihrem natürlichen Standorte dem Haideboden angehören, oder von welchen wir aus Erfahrung wissen, daß sie bei ihrer Cultur, z. B. in Töpfen, Haideerde verlangen, um gut zu gedeihen, bilden in dieser Beziehung gewissermaßen einen Gegensatz zu den Cerealien, Leguminosen und den anderen landwirthschaftlichen Culturgewächsen, welche in Bezug auf die Beschaffenheit der humosen Bestandtheile in ihrem Standorte die entgegengesetzten Ansprüche an den Boden machen.

V. Pflanzenstoffe von noch nicht bekannter Constitution.

§. 227. Eine große Anzahl von Verbindungen findet sich in den Pflanzen, über deren Constitution wir noch so gut wie gar nichts wissen. Ihren allgemeinen chemischen und physikalischen Eigenschaften nach lassen sie sich in verschiedene Gruppen ordnen, ohne daß dabei Rücksicht auf ihre Zusammensetzung genommen werden kann. Es sind bis jetzt nur ihre empirischen Formeln gefunden, die noch keine Schlüsse auf ihre Constitutionsformeln erlauben, und das um so weniger, als die Verhältnisse, in denen sie etwa zu Körpern von bekanntem Zusammensetzungstypus stehen, noch unerforscht sind. Es muß also der Zukunft überlassen bleiben, durch eingehendere Untersuchung mehr Licht über die eigentliche Natur dieser theilweise in physiologischer Beziehung äußerst interessanten Körper zu verbreiten. Bei der Beschreibung der einzelnen Körper ordnen wir sie zweckmäßig in die natürlichen Gruppen der Säuren, Basen, Farbstoffe 2c.

Erste Gruppe.

Säuren.

§. 228. Die Usninsäure, $C_{18} H_{18} O_7$, in verschiedenen Arten der Gattung Usnea, Cladonia, Parmelia, Alectoria, Ramalina enthalten, wird dargestellt, indem man die Flechten mit Kalkmilch oder Soda auszieht, und die durch Salzsäure aus der Lösung gefällte Usninsäure mittelst kochenden ätherhaltigen Alkohols umkrystallisirt. Geruch- und geschmacklose, glänzende strohgelbe Blättchen, welche in Wasser unlöslich sind, bei 202° schmelzen, und bei der trockenen Destillation außer Kohlensäure Beta-Orcin (§. 193) liefern; letzteres röthet sich durch Ammoniak an feuchter Luft sehr schnell.

Die Cetrarsäure, $C_{18} H_{16} O_8$, ist ein Bestandtheil des isländischen Mooses (Cetraria islandica), woraus sie dargestellt wird, indem man dasselbe mit starkem Alkohol unter Zusatz von etwas kohlensaurem Kalium auskocht, zur filtrirten Flüssigkeit Salzsäure gießt, den hauptsächlich aus Cetrarsäure und Lichenstearinsäure bestehenden Niederschlag aus heißem schwachen Weingeist umkrystallisirt, die Krystalle durch Waschen mit benzinhaltigem Aether von der beigemengten Lichenstearinsäure befreit,

und dann nochmals aus Alkohol umkrystallisirt. Farblose glänzende feine Krystallnadeln von intensiv bitterem Geschmack, in Wasser fast unlöslich, in heißem Alkohol leicht löslich, desgleichen in wässerigen Alkalien; diese alkalischen Lösungen sind gelb, sehr bitter, bräunen sich an der Luft, indem sich humusartige Substanz bildet. Das Vorkommen der Cetrarsäure in den Flechten beschränkt sich hauptsächlich auf die äußere feinzellige Rindenschicht, wo sie mit weißer Farbe durchschimmert und daran erkannt werden kann, daß diese weißen Stellen in ammoniakalischer Luft sich gelb färben. — Die eben genannte Lichenstearinsäure hat die Zusammensetzung $C_{14} H_{24} O_3$, und bildet feine glänzende Krystallblättchen, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich sind.

Die Vulpinsäure, Chrysopikrin, $C_{19} H_{14} O_5$, kommt in der schwedischen Wolfsflechte, Cetraria vulpina, vor und kann aus derselben durch Chloroform ausgezogen werden. Sie bildet gelbe, in Wasser nicht, in Alkohol schwer, in Aether leicht lösliche Prismen; die alkoholische Lösung schmeckt sehr bitter; schmilzt bei 110° und sublimirt bei 120°; wird durch concentrirte Schwefelsäure hochroth gefärbt. Giebt beim Kochen mit Barythydrat Alphatoluylsäure, Oxalsäure und Methylalkohol, mit verdünnter Kalilauge Kohlensäure, Methylalkohol und Oxatolylsäure, $C_{16} H_{16} O_3$, welche letztere in Wasser kaum, in Alkohol leicht lösliche, bei 154° schmelzende Säulen bildet, die beim Kochen mit concentrirter Kalilauge in Oxalsäure und Toluol zerfallen.

§. 229. Die Mekonsäure (nach Meconium, dem Namen gewisser Opiumsorten benannt), $C_7 H_4 O_7$, ist in dem Opium, überhaupt im Mohnsafte, enthalten. Man erhält sie, indem man den weingeistigen Opiumauszug mit Chlorbaryum fällt, und den gereinigten Niederschlag mit Schwefelsäure zersetzt. Sie bildet farblose glänzende Blättchen mit 3 Molekülen Krystallwasser, die in kaltem Wasser schwer, in heißem und in Alkohol leicht löslich sind. Zu ihren bemerkenswerthesten Eigenschaften gehört die blutrothe Farbe, welche sie den Eisenoxydsalzen ertheilt. — Beim Behandeln mit Natriumamalgam liefert sie die amorphe zerfließliche Hydrokomensäure, $C_7 H_{10} O_7$. Beim Erhitzen auf 220° oder beim Kochen mit Salzsäure zerfällt die Mekonsäure in Kohlensäure und Komensäure, $C_6 H_4 O_5$, farblose, harte, luftbeständige, schwerlösliche Krystalle von körniger Beschaffenheit. — Wird die Komensäure der Destillation unterworfen, so sublimirt in glänzenden Blättchen die schwach saure, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, bitter schmeckende Pyrokomensäure, $C_5 H_4 O_3$.

Die Chelidoninsäure, $C_7 H_4 O_6$, findet sich im Schöllkraut, Chelidonium majus, besonders zur Blüthezeit. Zu ihrer Darstellung wird der gekochte und filtrirte Saft mit Salpetersäure angesäuert und mit salpetersaurem Blei gefällt. Der Bleiniederschlag liefert nach der Zersetzung durch Schwefelwasserstoff unreine Chelidonsäure, die durch Umkrystallisiren, sowie durch Abscheidung aus ihren Salzen gereinigt wird. Sie bildet lange glänzende Nadeln mit 1 Molekül Wasser, die an der Luft verwittern, in Alkohol und kaltem Wasser schwer, in heißem

Wasser leicht löslich sind. Sie ist eine starke dreibasische Säure, die Eisen und Zink unter Wasserstoffentwickelung auflöst.

Zweite Gruppe.

Die Alkaloide (Basen).

§. 230. Sertürner entdeckte 1816, daß ein von ihm gemeinschaftlich mit Seguin 1804 im Opium aufgefundener Pflanzenstoff, das Morphin, basische Eigenschaften besitzt. Diese damals viel Aufsehen erregende Entdeckung ließ wegen der stark narkotischen Wirkungen des Morphins vermuthen, daß ähnliche Verbindungen auch in anderen narkotischen, überhaupt giftigen Pflanzen enthalten seien; die Vermuthung fand alsbald ihre Bestätigung, indem Pelletier und Caventou in den Krähenaugen und im Sabadillsamen solche Pflanzenstoffe auffanden. Man nannte sie wegen ihrer basischen Eigenschaften Pflanzenbasen oder Alkaloide (alkaliähnliche Stoffe). Schon vor Sertürner hatte Derosne 1803 einen krystallisirbaren organischen Stoff, das Narkotin, im Opium gefunden; dasselbe wurde aber erst später als eine vom Morphin verschiedene Verbindung mit gleichfalls basischen Eigenschaften erkannt. Nachdem Pelletier und Caventou auch in der Chinarinde Pflanzenbasen entdeckt hatten, stellte es sich immer mehr heraus, daß das Vorkommen solcher Verbindungen sich nicht auf narkotische Pflanzen beschränkt; man hielt aber an der Meinung fest, daß in jeder giftigen und arzneilich stark wirkenden Pflanze ein oder das andere Alkaloid als der die besondere Wirkung auf den thierischen Organismus bedingende Bestandtheil enthalten sein müsse, und war demnächst bemüht, auf Grund des basischen Charakters und gewisser allgemeiner Eigenschaften (Schwerlöslichkeit in Wasser, Löslichkeit in Alkohol, Fällbarkeit durch Gerbsäure u. s. w.) dieser Verbindungen ein überall und in jedem besonderen Falle mit entsprechenden Modificationen anwendbares Verfahren zu ihrer Abscheidung und Darstellung ausfindig zu machen. So wurde auch nach und nach eine große Zahl derselben aufgefunden und hinreichendes Material gewonnen, um sie in ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften sowohl unter einander als mit anderen organischen Stoffen vergleichen zu können. Was die Zusammensetzung betrifft, so stellte sich heraus, daß sie sich durch einen großen, meist zwischen $^2/_3$ und $^3/_4$ ihres Gewichtes betragenden Kohlenstoffgehalt auszeichnen und sämmtlich stickstoffhaltig sind; es lag daher nahe, einen Zusammenhang zwischen diesem Stickstoffgehalte und ihrem basischen Charakter zu vermuthen, besonders nachdem Liebig darauf aufmerksam gemacht hatte, daß ihr Sättigungsvermögen für Säuren von dem Stickstoffgehalte abhängig sei und in gar keiner Beziehung zu dem in ihnen enthaltenen Sauerstoff stehe.

Der letztere fehlt bei manchen sogar ganz. Eine gewisse chemische Aehnlichkeit derselben mit dem Ammoniak wurde auch noch in anderen Beziehungen erkannt, so daß Berzelius kein Bedenken trug, die Alkaloide als gepaarte Verbindungen von Ammoniak mit stickstofffreien organischen Körpern anzusehen. Diese Ansicht fand eine große Stütze in dem Umstande, daß es gelang, allmälig auf künstliche Weise Verbindungen mit ähnlichem basischen Charakter herzustellen, die sich direct vom Ammoniak durch Vertretung von Wasserstoffatomen desselben durch Radicale ableiteten. Diese letztgenannten Verbindungen sind die Amin- und Ammoniumbasen, von denen ja bereits wiederholt die Rede war. Wenn es nun auch nach allen bisherigen Erfahrungen kaum noch zweifelhaft ist, daß auch die Pflanzenalkaloide einen ähnlichen Zusammensetzungstypus haben, so ist dies doch bis jetzt noch nicht endgültig entschieden, und es müssen daher die letzteren bis auf weiteres noch in eine besondere Gruppe vereinigt werden.

Ueber die Beziehung der in den Pflanzen vorkommenden Alkaloide zum vegetabilischen Lebensprocesse und der ihm zu Grunde liegenden chemischen Processe fehlt uns bis jetzt noch jede Kenntniß. Sie finden sich in den lebenden Pflanzen meistens an Gerbsäure oder andere organische Säuren gebunden, auch wohl in Verbindung mit unorganischen Säuren; ob ihnen aber dieselbe Bedeutung wie den unorganischen Basen als Vermittler des Stoffwechsels beigelegt werden dürfe, möchte schwer zu ermessen sein. — Was die Pflanzenorgane betrifft, in welchen sie vorzugsweise aufzusuchen sind, so gilt darüber noch, was sich von den verschiedenen Bestandtheilen der Pflanzenextracte im Allgemeinen aussagen läßt: wenn auch häufig der innere Theil der Rinden, perennirende Wurzeln, die Cotyledonen oder das Albumen der Samen als Ansammlungsherde für Alkaloide dienen, so sind es in anderen Fällen wiederum die Blätter, der saftige Theil des Stengels, Perikarpien rc., es ist also kein einzelnes Organ bevorzugt. Dagegen ist in verschiedenen Pflanzenfamilien die Vertheilung der Alkaloide eine sehr ungleiche: während in der Familie der Gräser bis jetzt kein einziges gefunden ist und überhaupt von den gewöhnlichen landwirthschaftlichen Culturgewächsen, deren Erzeugnisse zu unserer Nahrung bestimmt sind, nur die Kartoffel der durch Alkaloidgehalt ausgezeichneten Solaneen-Familie angehört, sind die Euphorbiaceen, Papaveraceen, Ranunculaceen, Rubiaceen, Loganieen, Scrophularineen, Colchiceen in vielen ihrer Gattungen und Arten reiche Fundgruben zur Auffindung von Pflanzenbasen, und nicht selten ist in einer und derselben Species eine größere Zahl derselben enthalten.

§. 231. Die Abscheidung und Reindarstellung der Alkaloide, desgleichen die Trennung derselben von einander, wo mehrere neben einander vorkommen, ist zuweilen mit großen Schwierigkeiten verbunden, häufig gelingt sie jedoch sehr leicht durch Befolgung einfacher Principien. Ist die Basis flüchtig, so unterwirft man den dieselbe enthaltenden Pflanzentheil mit Wasser, welchem Aetzkalk oder ein anderes unorganisches Alkali beigemischt ist, der Destillation: das flüchtige Alkaloid, durch die stärkere Base aus einer etwaigen salzartigen Verbindung frei

gemacht, geht mit den verdichteten Wasserdämpfen in die Vorlage über; durch Sättigung des Destillates mit Schwefelsäure, Verdampfung und Behandeln des abgedampften Rückstandes mit Alkohol, erhält man das schwefelsaure Salz des Alkaloides meistens schon in reiner alkoholischer Lösung (das bei der Destillation etwa mit übergegangene Ammoniak bildet mit Schwefelsäure ein in Alkohol unlösliches Salz). Es ist darum nur noch nöthig, den Alkohol zu verdampfen, das rückständige Salz mit wässerigem Alkali zu vermischen und wiederum zu destilliren, wobei man, namentlich zu Ende der Operation, die Vorsicht anzuwenden hat, daß die Temperatur nicht höher gesteigert werde, als zur Verflüchtigung des Stoffes nothwendig ist. Sofern der Siedepunkt des Alkaloides höher liegt als derjenige des Wassers, so geht letzteres zuerst über und der letzte Theil des Destillates ist wasserfrei oder wird es bei nochmaliger Rectification. — Die nicht flüchtigen Alkaloide sind in der Pflanze gewöhnlich nicht oder nur unvollständig in löslicher Verbindungsform enthalten. Man setzt daher zu dem Wasser, welches zum Extrahiren des zuvor gehörig zerkleinerten Pflanzentheils dienen soll, etwas Schwefelsäure oder Salzsäure. Die Extraction kann nach dem Verdrängungsprincipe, also etwa in einem ähnlichen Apparate, wie er zur Darstellung der Gerbsäure aus Galläpfelpulver dient, geschehen, oder es ist dazu ein längeres Digeriren erforderlich. Das Extract versetzt man zur Fällung des Alkaloides mit einer unorganischen Basis und benutzt als solche saures kohlensaures Alkali oder Magnesia, auch wohl, wenn die Extraction mit wässeriger Salzsäure geschehen war, Kalkerde. Ist das freie Alkaloid unlöslich, so befindet es sich in dem dadurch hervorgebrachten Niederschlage. Dieser wird nach dem Auswaschen und Trocknen mit Alkohol ausgekocht; und nun handelt es sich nur noch darum, das in der alkoholischen Lösung enthaltene Alkaloid von färbenden und anderen verunreinigenden Beimengungen zu befreien. Hierzu dient gewöhnlich decalcinirte (durch Salzsäure und nachheriges Auswaschen mit Wasser von Erdsalzen befreite) Knochenkohle, indem man das zuvor an Schwefelsäure gebundene und in Wasser gelöste Alkaloid damit digerirt oder die Lösung durch Kohle filtrirt. Hierbei findet jedoch häufig ein beträchtlicher Verlust statt, da viele Alkaloide und ihre Salze von Kohle reichlich absorbirt werden. Wirkt die Kohle auf das in Wasser gelöste Alkaloid absorbirend, nicht aber auf die alkoholische Lösung, so entnimmt man hieraus ein für gewisse Fälle höchst wirksames Hülfsmittel, um kleinste Mengen eines solchen Alkaloides aus größeren Quantitäten wässeriger Gemische abzuscheiden: die wässerige Lösung wird mit Kohle digerirt, die Kohle mit reinem Wasser ausgewaschen, getrocknet und dann mit Alkohol ausgekocht. Häufig versetzt man auch den Pflanzenauszug mit neutralem oder basisch essigsaurem Blei, zersetzt den Bleiniederschlag mit Schwefelwasserstoff, und fällt erst aus der so erhaltenen Lösung das Alkaloid durch die stärkere Base. — Einzelne Alkaloide findet man am leichtesten durch Vermischen der neutralisirten Lösung mit Gallusgerbsäure; der so entstandene Niederschlag wird noch feucht mit Bleioxyd zusammengerieben, damit dieses die Gerbsäure binde und das Alkaloid durch Alkohol aus

dem Gemisch ausgezogen werden könne. Häufig benutzt man die Löslichkeit oder Unlöslichkeit eines Alkaloides in Aether, um es von begleitenden Stoffen zu trennen. In Wasser leicht lösliche nicht flüchtige Alkaloide können auch durch Phosphormolybdänsäure, mit der alle Alkaloide unlösliche Verbindungen bilden, gefällt und aus der so entstandenen Verbindung durch kohlensaures Calcium oder Baryum wieder frei gemacht werden. Wenn es sich um Nachweisung sehr kleiner Mengen von Alkaloiden handelt, wie es häufig bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen der Fall ist, kommen andere Methoden zu ihrer Reindarstellung in Anwendung, auf welche aber hier nicht näher eingegangen werden kann.

§. 232. Ueber die Eigenschaften der Alkaloide läßt sich im Allgemeinen nur wenig aussagen. Während die meisten von ihnen fest und krystallisirbar sind, bleiben einige wenige leichter flüchtige flüssig; diese letzteren haben einen äußerst starken charakteristischen Geruch, reagiren stark alkalisch und lösen sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, oft auch in Wasser. Von den festen sind nur einige in Wasser schwer löslich, die meisten aber nicht; alle lösen sich in Weingeist, größtentheils auch in Benzol, Amylalkohol und Chloroform; ihre Lösungen sind farblos, schmecken bitter und reagiren alkalisch. Sie lassen sich fast gar nicht unzersetzt sublimiren. Die meisten zeigen ein optisches Drehungsvermögen und drehen die Polarisationsebene fast alle nach links. Alle geben mit Säuren gut charakterisirte Salze. Durch gewisse Fällungsmittel werden alle Alkaloide als unlösliche Verbindungen niedergeschlagen; die meiste Anwendung finden in dieser Beziehung Gerbsäure, Phosphormolybdänsäure, Pikrinsalpetersäure, Kaliumquecksilberjodid ꝛc.; aus diesen Niederschlägen können sie durch Alkalien oder Barythydrat wieder frei gemacht und durch Lösungsmittel ausgezogen werden. Mit concentrirten Säuren geben viele höchst charakteristische Färbungen, die zu ihrer Erkennung benutzt werden.

Da in den landwirthschaftlichen Culturgewächsen Alkaloide zu den selteneren Bestandtheilen gehören, so dürfen wir uns bei der Einzelbeschreibung derselben auf diejenigen beschränken, deren Kenntniß zu einem Ueberblick über den Inhalt der organischen Chemie nicht entbehrt werden kann. Manche verdienen für den Landwirth allerdings auch noch deshalb eine gewisse besondere Beachtung, weil sie Bestandtheile von allgemein verbreiteten Pflanzen sind, und deshalb zwischen das Viehfutter kommen können.

Zu den sauerstofffreien Alkaloiden gehören das Nicotin, das Coniin und das Sparteïn.

§. 233. Das Nicotin, $C_{10} H_{14} N_2$, von Posselt und Reimann zuerst dargestellt, ist der narkotische Bestandtheil des Tabaks, in allen Theilen der zur Familie der Solaneen gehörigen Tabakspflanze (Nicotiana Tabacum), enthalten, und wahrscheinlich derjenige Stoff, von dessen specifischer Wirkung auf das Sensorium es herzuleiten ist, daß der Genuß der Tabaksblätter in den verschiedenen Formen des Rauchens, Schnupfens und Kauens zu einem sich immer allgemeiner ausbreitenden Bedürfnisse geworden ist und durch die Gewohnheit bis zur Unentbehr-

lichkeit gesteigert wird. Allgemein bekannt ist die Abhängigkeit des Werthes, welcher namentlich dem Rauchtabak beigelegt wird, von den klimatischen Verhältnissen, unter denen die Pflanze gewachsen ist; außerdem ist der Werth bedingt durch die Varietät, Bodenbeschaffenheit, Cultur und ganze Behandlung, wohin auch die mit den eingeernteten Blättern vorgenommenen Proceduren gehören. Dem eigenthümlich aromatischen, dabei kräftigen Geruche und dem von geübten Rauchern geschätzten feineren Geschmacke des besseren Tabaks steht gegenüber der specifisch unangenehme Geruch des Rauches der geringeren Sorten, welchen man das Knellern nennt, und das damit gewöhnlich verbundene schmerzhafte Reizen der Zunge und des Gaumens. Beim Rauchen findet ein unvollkommener Verbrennungsproceß statt, an welchem sich außer dem Nicotin die übrigen organischen Bestandtheile der Tabaksblätter betheiligen. Dieselben sind uns bis jetzt nur wenig bekannt; wir wissen nur, daß darunter die gewöhnlichen Pflanzenstoffe, nämlich Pflanzenfaser, eiweißartige Körper, Gummi, Harz, Aepfelsäure, Citronensäure ꝛc. enthalten sind. Nach der relativen Menge jedes dieser Stoffe und den uns bekannten Produkten der trockenen Destillation desselben können wir einigermaßen bemessen, welchen Beitrag er zu den Rauchbestandtheilen liefert, daß z. B. die eiweißartigen Stoffe den Geruch nach verbranntem Horn oder angesengten Federn bedingen müssen. Die aus der trockenen Destillation des Holzes hervorgehenden brenzlichen Stoffe werden dem Tabaksrauche um so reichlicher beigemischt sein, je holziger die Beschaffenheit der Tabaksblätter ist, je weniger also Blattstengel und Rippen daraus entfernt waren. Durch Auslaugen kann ein Theil der löslichen Stoffe entfernt und mit ihm also der Gehalt an Eiweiß und dadurch zugleich das Knellern, soweit es von solchen Stoffen abhängig ist, vermindert werden. Der Gährungsproceß, welchem man den Tabak unterwirft, kann wesentlich dazu beitragen, dasselbe zu bewirken. Ob aber das eigentliche Knellern von einem dieser Stoffe oder dem Zusammenwirken derselben herzuleiten sei, muß sehr bezweifelt werden; es ist vielmehr sehr wahrscheinlich, daß ein dem schlechten Tabak eigenthümlicher besonderer organischer Stoff die Ursache desselben ist. Einen gewissen Antheil an dem Geruche des Tabakrauches und seinen Wirkungen auf den Organismus hat die Art der Verbrennung: je unvollständiger dieselbe ist, beim Rauchen z. B. einer Pfeife oder Cigarre, welche keine genügende Luft hat, oder wenn der Tabak feucht ist, um so größer ist die in den Rauch übergehende Menge der brenzlichen Stoffe, und der Nicotingehalt des Rauches wird größer, also auch die narkotisirenden Wirkungen desselben gesteigert sein. Die Zusätze von zuckerhaltigen oder aromatischen Flüssigkeiten zu der Sauce, womit die der Gährung zu unterwerfenden Tabaksblätter getränkt werden, dienen theils zur Unterstützung des Gährungsprocesses, theils mögen sie die Bedeutung haben, den Geruch des Rauches (wenn auch nur durch Verdeckung des Knellerns) durch ihre eigenen Destillationsprodukte modificiren zu helfen. — Der Nicotingehalt des Tabaks wechselt von 8 bis zu weniger als 2 Procent herab. Schlösing fand ihn bei einer vergleichenden Untersuchung verschiedener französischer und amerika-

nischer Tabake im Havannatabak am geringsten, nämlich unter 2 Proc. betragend, in anderen Sorten aber nicht etwa nach Maßgabe der Güte derselben vermindert, sondern so wechselnd, daß es scheint, als stehe die Menge der übrigen den Werth oder Unwerth bedingenden Bestandtheile in keinerlei Verhältniß zu dem Nicotin.

Bei der Cultur der Tabakspflanze in Deutschland resignirt man von vornherein auf ein Ernteprodukt, welches dem amerikanischen Tabak in der Qualität gleichkommen könnte. Indessen lehrt die Erfahrung, daß durch Auswahl der entsprechenden Varietäten und durch ein richtiges Culturverfahren wenigstens im südlichen Deutschland viel mehr für die Verbesserung der Qualität geleistet wird, als wo man, wie dies im nördlichen Deutschland der Fall ist, nur die Menge des Ernteertrages im Auge hat.

Zur Darstellung des Nicotins behandelt man das bis nahe zur Trockne abgedampfte wässerige Extract von Tabak mit Alkohol, fügt zu der so gewonnenen Lösung, nachdem der größte Theil des Alkohols abdestillirt ist, concentrirte Kalilauge und schüttelt das Gemisch mit Aether; das in demselben gelöste Nicotin wird durch Zusatz pulverisirter Oxalsäure gefällt; den syrupförmigen aus unreinem oxalsauren Nicotin bestehenden Niederschlag ersetzt man, nachdem er mit Aether gewaschen ist, mit Kalilauge und destillirt das so abgeschiedene Nicotin in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas; es verdichtet sich in der Vorlage als eine farblose ölige Flüssigkeit von durchdringendem Tabaksgeruch und Geschmack und 1,03 spec. Gew. Sein Siedepunkt liegt bei 250°, es kann aber schon bei 146° langsam überdestillirt werden; bei der Destillation ohne Anwendung von Wasserdämpfen erleidet es aber eine partielle Zersetzung, und verpestet dabei, wenn die Dämpfe sich in der umgebenden Luft verbreiten, dieselbe mit unerträglichem Tabaksgeruch. Auf die Polarisationsebene des Lichtes wirkt es nach links ablenkend. An der Luft färbt es sich unter Sauerstoffabsorption braun. In Wasser, Alkohol, Aether und fetten Oelen ist es leicht löslich, in Terpentinöl schwer löslich; die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch.

Das Nicotin ist, selbst in sehr schwacher Dosis, eins der heftigsten Gifte, so daß wenige Tropfen genügen, einen starken Hund zu tödten. Der Tod tritt meistens schon 2 Minuten nachdem das Gift eingeflößt ist, ein, und zwar unter Erscheinungen, welche auf Lähmung des Nervensystems schließen lassen. Die mehrfach beobachteten und durch besondere Experimente an Thieren bestätigten giftigen Wirkungen von dem Genusse der in dem Pfeifenabgusse angesammelten Flüssigkeit erklären sich aus dem Nicotingehalte derselben.

Starke Mineralsäuren wirken zersetzend auf das Nicotin; durch concentrirte Schwefelsäure wird es roth, in der Hitze schwarz gefärbt; mit wenig Salzsäure erhitzt färbt es sich violett, worauf es durch concentrirte Salpetersäure orange gefärbt wird. Das Nicotin ist eine zweisäurige Base; seine Salze sind im reinen Zustande geruchlos, schwer krystallisirbar und zerfließlich, in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich. Viele Salze der Schwermetalle geben mit wässeriger

Nicotinlösung Niederschläge. Der fast weiße, in Alkohol und Aether unlösliche, in Wasser schwer lösliche krystallinische Niederschlag, welchen Platinchloridlösung mit einer Lösung von salzsaurem Nicotin giebt, möge hier als ein Beispiel dieser dem Platinsalmiak entsprechenden Verbindungen, welche salzsaure Alkaloide überhaupt mit Platinchlorid bilden, angeführt sein.

Werden Tabaksblätter mit Wasser destillirt, so scheiden sich aus dem Destillate farblose Blätter des noch wenig untersuchten Nicotianins oder Tabakscamphers, $C_{23} H_{32} N_2 O_3$, ab; dieselben sind in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich, neutral und leicht flüchtig; bei der Destillation mit Kalilauge geben sie Nicotin.

§. 234. Das Coniin, $C_8 H_{15} N$. Der gefleckte Schierling (Conium maculatum), eine der allgemein bekannten (wer erinnert sich dabei nicht an den Tod des Sokrates?) und häufig wildwachsenden Giftpflanzen aus der Familie der Umbelliferen, enthält in allen Theilen, besonders in den Samen, als alkaloidischen Bestandtheil das Coniin, ein zuerst von Geiger abgeschiedenes Gift, welches wie das Nicotin zu den sauerstofffreien, flüchtigen und ammoniakähnlichen Pflanzenalkaloiden gehört, und außerordentlich giftig ist, wenn es auch an tödtlicher Kraft dem Nicotin nachsteht (letzteres soll 16 mal stärker wirken als Coniin). Ob es auch in dem Wasserschierling (Cicuta virosa), dessen Wurzel häufig zu Vergiftungs-Anfällen Veranlassung giebt und ähnliche Vergiftungssymptome hervorruft, vorhanden sei, oder ob in diesem ein besonderes Alkaloid (Cicutin) enthalten sei, ist noch nicht ermittelt. Die Darstellung des Coniins geschieht nach ähnlichen Principien wie beim Nicotin. Sein Geruch ist betäubend widrig und erinnert an Mäusekoth, der Geschmack an Nicotin. Von letzterem unterscheidet es sich durch das viel geringere specifische Gewicht (0,89) und die Schwerlöslichkeit in namentlich warmem Wasser. Mit Wasser gemischt reagirt es stark alkalisch, während es im reinen Zustande ohne Wirkung auf Pflanzenfarben ist. An der Luft färbt es sich braun und scheidet eine harzige Substanz ab. Es siedet bei 163,5°. Seine Salze sind nicht oder nur schwer krystallisirbar, in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich. Das durch Einwirkung von Jodmethyl entstehende Methylconiin ist dem Coniin sehr ähnlich und häufig im käuflichen enthalten. Mit Salpetersäure oder Chromsäure destillirt liefert das Coniin Buttersäure. Diese Erscheinung veranlaßte H. Schiff zu näherer Untersuchung, die ihn zu der Darstellung einer dem Coniin in der Zusammensetzung und den physiologischen Wirkungen ähnlichen Substanz führte. Wird nämlich Butyraldehyd mit alkoholischem Ammoniak behandelt, so entsteht neben anderen Produkten Dibutyraldin, $C_8 H_{17} NO$, welches bei trockner Destillation die erwähnte Substanz liefert, welche sich vom Coniin nur dadurch unterscheidet, daß sie optisch unwirksam ist, während das Coniin die Polarisationsebene nach rechts ablenkt, und auch nicht wie dieses ein durch Alkoholradicale vertretbares Wasserstoffatom enthält. — In Bezug auf die giftigen Wirkungen des Coniins ist noch zu bemerken, daß manche Thiere, z. B. Ziegen, sehr viel davon vertragen können, ohne daß Vergiftungssymptome

eintreten. Der Uebergang des Giftes in die Blutcirculation bei solchen Thieren wird durch die giftige Wirkung ihrer Milch bewiesen.

Neben dem Coniin findet sich besonders in den frischen Blüthen und den reifen Samen des Schierling das Conydrin oder Conhydrin, $C_8 H_{17} NO$, farblose irisirende Blätter, die in Wasser etwas, in Alkohol und Aether leichter löslich sind, und mit Phosphorsäureanhydrid sowie mit Natrium behandelt Coniin geben.

Ein anderes sauerstofffreies Alkaloid, das Sparteïn, $C_{15} H_{26} N_2$, findet sich in Spartium scoparium; es ist ein farbloses dickflüssiges Oel von bitterem Geschmack, siedet bei 288°, reagirt stark alkalisch und wirkt narkotisch giftig.

§. 235. Unter den Alkaloiden, welche zur Familie der Solaneen gehörende Pflanzen enthalten, sind besonders das Hyoscyamin und das Atropin zu erwähnen.

Das Hyoscyamin, $C_{15} H_{23} NO_3$, ist in dem an Mauern, Wegen und auf Schutthaufen häufig wachsenden Bilsenkraute (Hyoscyamus niger) und anderen Arten derselben Pflanzengattung enthalten. Schon im Jahre 1824 machte Runge darauf aufmerksam, daß der frische Saft, die Abkochung und das Extract dieser Pflanze, ebenso wie der Belladonna und des Stechapfels, auf das Auge einer Katze gestrichen eine Erweiterung der Pupille bewirken. Diese Beobachtung bestätigte sich bei weiterer Prüfung und wurde dahin ausgedehnt, daß auch bei anderen Thieren und beim Menschen die Pupille durch die in jenen Säften enthaltenen alkaloidischen Gifte in derselben Weise afficirt wird. Das Solanin wirkt ähnlich, und ebenso findet man bei Thieren, welche mit Nicotin vergiftet sind, die Pupille erweitert. — Das Hyoscyamin krystallisirt in seideglänzenden Nadeln, und nähert sich den flüchtigen Alkaloiden durch Löslichkeit in Wasser; es schmeckt scharf, ist im trockenen Zustande geruchlos, im feuchten von sehr widrigem Geruch; bei höherer Temperatur verflüchtigt es sich theilweise unzersetzt; auch beim Kochen mit Wasser verflüchtigt es sich. Es reagirt alkalisch und giebt mit Säuren krystallisirbare Salze. — Obschon unzweifelhaft feststeht, daß das Bilsenkraut und besonders Saft und Abkochung der Wurzeln in den menschlichen Organismus gebracht vermöge des darin enthaltenen Alkaloides starke Giftwirkung hervorbringen, so scheint doch der Genuß der Pflanze bei manchen Thieren ohne Nachtheil zu sein: Schulze sah öfter Schafe die am Wege stehenden Bilsenkrautpflanzen bis auf die Wurzeln abfressen, ohne daß ihnen nachher das Mindeste anzumerken war.

Das Atropin (identisch mit Daturin), $C_{17} H_{23} NO_3$, ist der giftige alkaloidische Bestandtheil der Tollkirsche (Atropa Belladonna) und des Stechapfels (Datura Stramonium), in allen Theilen jener Pflanze und beim Stechapfel hauptsächlich im Samen enthalten. Aus dem Saft der am besten zu Anfang der Blüthezeit gesammelten Belladonnapflanzen wird das Alkaloid gewonnen durch Vermischen desselben mit einer Lösung von Jod in wässerigem Jodkalium, Zersetzung des Niederschlages mit Zink und Wasser, Abscheidung des Metalloxydes durch kohlensaures Kalium, Ausziehen des getrockneten Gemisches mit Alkohol und Verdampfung des

letzteren. Ein anderes Verfahren besteht darin, daß man den durch Kochen geklärten und filtrirten Saft mit 4 Gramm Kali und 30 Gr. Chloroform auf 1 Liter Saft schüttelt, das aus der Flüssigkeit abgesenkte Chloroform, in welchem das Alkaloid sich aufgelöst befindet, abdestillirt, den Rückstand in verdünnter Schwefelsäure löst, die Auflösung mit ausreichendem kohlensaurem Kalium vermischt, den das Atropin enthaltenden Niederschlag in Alkohol löst und aus alkoholischer Lösung durch Umkrystallisiren reinigt. — Es krystallisirt in feinen seideglänzenden Nadeln, ist geruchlos, schmeckt bitter mit scharfem, metallischem Nachgeschmack und wirkt von allen narkotischen Giften am stärksten und nachhaltigsten erweiternd auf die Pupille. Es löst sich in 50 Theilen heißen Wassers, von kaltem erfordert es die vierfache Menge, in Alkohol ist es leicht, weniger in Aether löslich. Bei 90° schmilzt es, bei 140° fängt es an sich zu zersetzen, wobei es theilweise unzersetzt sich verflüchtigt. Nur aus concentrirten Lösungen seiner Salze wird es durch ätzende oder kohlensaure Alkalien gefällt.

§. 236. Alkaloide der Papaveraceen. Im Opium (Syn. Meconium), d. i. dem an der Luft eingetrockneten Milchsafte aus den angeritzten Köpfen des weißen Mohns (Papaver somniferum), sind verschiedene Alkaloide enthalten, unter denen einige in besonderem Grade durch narkotisch giftige Eigenschaften und arzneiliche Wirkungen sich auszeichnen. Am reichhaltigsten an solchen Stoffen ist das orientalische Opium, in welchem man eine ganze Menge verschiedener Alkaloide gefunden hat; von diesen sind die am genauesten untersuchten:

Morphin $C_{17} H_{19} NO_3$
Codeïn $C_{18} H_{21} NO_3$
Thebaïn $C_{19} H_{21} NO_3$
Papaverin $C_{21} H_{21} NO_4$
Narcotin $C_{22} H_{23} NO_7$
Narceïn $C_{23} H_{29} NO_9$.

Auch der aus den angeritzten einheimischen Mohnköpfen ausfließende Saft, überhaupt der Milchsaft aller Theile der bei uns cultivirten Mohnpflanzen, enthält einzelne von jenen Alkaloiden, namentlich das wichtigste derselben, das Morphin, freilich in bemerklich geringerer Menge wie das orientalische Opium, so daß es zweifelhaft bleibt, ob es der Mühe lohnen möchte, die von den Samen entleerten Mohnköpfe auf Morphin auszubeuten. Man nimmt gewöhnlich an, die Alkaloide im Opium seien an Meconsäure gebunden, die letztere findet sich jedoch zuweilen durch eine andere organische Säure ersetzt, und ein Theil jener Basen ist auch an unorganische Säuren, namentlich Schwefelsäure, gebunden.

Das Morphin oder Morphium, $C_{17} H_{19} NO_3 + H_2 O$. Der Gehalt der Opiumsorten an diesem Alkaloid beträgt von 1—18 Proc., und bezeichnet vorzugsweise die Güte derselben. Zu seiner Reindarstellung ist das von Wittstock angegebene Verfahren zu empfehlen, welches darin besteht, daß man das Opium mit angesäuertem Wasser auszieht, die Flüssigkeit mit Kochsalz sättigt, wodurch unreines Narcotin abgeschieden wird; nachdem sie von dem gebildeten Bodensatze klar abgegossen ist,

übersättigt man sie mit Ammoniak, bringt den entstandenen Niederschlag nach einiger Zeit auf ein Filtrum, erschöpft ihn, nachdem er getrocknet ist, mit Alkohol von 0,82 spec. Gew., löst das durch Verdampfung des Alkohols gewonnene Morphin in Salzsäure, und dunstet die Lösung bis zur Krystallisation ein; nachdem das krystallisirte salzsaure Morphin von dem in der Mutterlauge bleibenden salzsauren Narcotin getrennt und durch Umkrystallisiren weiter gereinigt ist, löst man es in Wasser auf, fällt das Morphin durch Ammoniak und läßt es aus alkoholischer Lösung krystallisiren. — Es krystallisirt in farblosen, kleinen rhombischen Prismen, ist geruchlos, schmeckt stark bitter, schmilzt beim Erwärmen unter Verlust seines Krystallwassers und erstarrt beim Erkalten strahlig krystallinisch. Zu seiner Auflösung erfordert es 1000 Theile kalten, 500 Theile siedenden Wassers; in heißem Alkohol ist es leicht löslich, weniger in kaltem; die Auflösungen reagiren alkalisch und lenken die Polarisationsebene links ab; in Aether ist es (im Gegensatz zu dem darin leicht löslichen Narcotin) fast unlöslich. Durch feste Alkalien wird es aus der Lösung seiner Salze gefällt, durch überschüssiges Alkali aber wieder gelöst; Ammoniak verhält sich in dieser Beziehung anders, da dasselbe, im Ueberschuß zugesetzt, es ungelöst läßt. — Die Oxyde der edlen Metalle werden durch Morphin reducirt, wobei es sich selbst zu noch nicht näher untersuchten Verbindungen oxydirt; ähnlich wirken auch andere Oxyde, welche ihren Sauerstoff leicht ganz oder theilweise abgeben; auf einer solchen reducirenden Wirkung beruht u. a. die für das Morphin charakteristische Eigenschaft, mit einer nicht sauren Eisenchloridlösung in Berührung sich blau zu färben. Beim Erhitzen mit Alkalihydraten auf 200° entwickelt es Methylamin. Jodäthyl und Jodmethyl verwandeln es in weingeistiger Lösung und unter Mitwirkung erhöhter Temperatur in jodwasserstoffsaures Aethyl- resp. Methyl-Morphin. — Unter den narkotischen Bestandtheilen des Opiums ist das Morphin der wirksamste, und betheiligt sich auch am meisten an den energischen medicinischen Wirkungen entsprechend kleiner Dosen dieses Stoffes, von welchem es allgemein bekannt ist, daß sein Genuß Neigung zum Schlaf und eigenthümliche rauschartige Erregung des Sensoriums hervorruft, in gesteigerter Dosis die heftigste Erkrankung des Organismus und den Tod herbeiführt, wozu bei reinem Morphin oder dessen Salzen relativ geringe Mengen genügen können. — Das Morphin ist eine einsäurige Base, deren Salze meistens krystallisirbar, in Wasser und Alkohol löslich, in Aether unlöslich sind.

Vom Narcotin, $C_{22} H_{23} NO_7$, enthält das Smyrnaer Opium 4—8 Procent. Dieses in seinen narkotisch giftigen Wirkungen dem Morphin weit nachstehende Alkaloid bildet farb- und geruchlose, glänzende Prismen, die bei 170° schmelzen und sich bei 220° zersetzen. In Wasser und Kalilauge ist es unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Salze sind meistens krystallisirbar, reagiren sauer und schmecken bitter. Aus der Lösung dieser Salze wird durch Alkalien das Narcotin amorph gefällt. Concentrirte Schwefelsäure löst das Narcotin mit gelber Farbe, welche durch gelindes Erhitzen intensiv blutroth, bei stärkerem Erwärmen dunkelviolett wird. Wird es mit Wasser auf 250°

erhitzt, so liefert es Trimethylamin. Mit Schwefelsäure und Braunstein behandelt liefert das Narcotin Cotarnin und Opiansäure. — Das Cotarnin, $C_{12} H_{13} NO_3 + H_2 O$, entsteht auch beim Erwärmen von Narcotin mit verdünnter Salpetersäure auf 49°; es bildet farblose Nadeln, die in heißem Wasser, Alkohol und Ammoniak löslich sind, und bitter schmecken. Bei weiterer Einwirkung von Salpetersäure entstehen Opiansäure, Cotarninsäure, Hemipinsäure und Apophyllinsäure.

Das Codeïn (von κώδη, Mohnkopf), $C_{18} H_{21} NO_3$, unterscheidet sich vom Morphin durch ein Plus von CH_2, ist also als Methyl-Morphin anzusehen; dem Morphin verhält es sich in der Einwirkung auf den Organismus ähnlich. Der Gehalt des Opiums an diesem Alkaloide beträgt noch nicht ein Procent. Zu seiner Darstellung fällt man aus dem Salzsäureauszuge des Opiums das Morphin mit Ammoniak und kocht das Filtrat mit soviel Kalilauge, als nöthig ist, um den in der Lösung vorhandenen Salmiak zu zersetzen; das beim Abdampfen herauskrystallisirende salzsaure Codeïn wird in heißem Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle gekocht und dann mit concentrirter Kalilauge vermischt, welche das Codeïn als ölige nach und nach erhärtende Masse fällt (in verdünnter Kalilauge ist es ziemlich löslich). Dasselbe bildet farblose, rhombische, bei 150° schmelzende Krystalle, löst sich in 80 Thln. kalten und 17 Theilen kochenden Wassers, leicht in Alkohol und Aether; die Auflösung ist geschmacklos, reagirt stark alkalisch.

Narceïn, $C_{23} H_{29} NO_9$, bildet weiße seidenglänzende feine Nadeln, in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter löslich, in Aether unlöslich; schmeckt stechend bitter, besitzt schwach basische Eigenschaften, und bewirkt einen sehr ruhigen und festen Schlaf. Es schmilzt bei 145° und wird von Jod ähnlich wie Stärke blau gefärbt.

Thebaïn, $C_{19} H_{21} NO_3$, krystallisirt in farblosen silberglänzenden Blättchen, ist in Wasser und alkalischen Flüssigkeiten unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether; es schmeckt scharf und ist äußerst giftig. Salzsäure verwandelt es in der Wärme in die isomere Base Thebenin, welches selbst amporph ist, aber gut krystallisirende Salze liefert.

Papaverin, $C_{21} H_{21} NO_4$, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether schwer löslich, krystallisirt in farblosen spießigen Nadeln; wird von concentrirter Schwefelsäure tiefblau gefärbt; giebt mit Chlor, Brom, Jod und NO_2 Substitute, welche selbst Basen sind; seine Salze sind meist schwer löslich. Es schmilzt bei 147° und soll nicht giftig sein.

Opianin, $C_{66} H_{72} N_4 O_{21}$, krystallisirt in langen glänzenden farblosen Nadeln, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich sind; die Lösung schmeckt stark und anhaltend bitter und reagirt stark alkalisch; nach seiner Wirkung auf den Organismus gleicht es dem Morphin. — Von anderen in verschiedenen Opiumsorten vorkommenden Alkaloiden sind noch zu nennen: Meconidin, $C_{21} H_{23} NO_4$, Laudanin, $C_{20} H_{25} NO_3$, Codamin, $C_{19} H_{23} NO_3$, Lanthopin, $C_{23} H_{25} NO_4$, Rhoeadin, $C_{21} H_{21} NO_6$; letzteres findet sich auch in Papaver Rhoeas.

Von anderen gleichfalls in Pflanzen aus der Familie der Papa-

veraceen vorkommenden Alkaloiden sind bekannt: das Chelidonin, $C_{19} H_{17} N_3 O_3 + H_2 O$, im Schöllkraute (Chelidonium majus), das Glaucin in den Blättern von Glaucium luteum, das Glaukopikrin in der Wurzel derselben Pflanze, das Cholerythrin (Sanguinarin) in der Wurzel von Sanguinaria Canadensis, Glaucium luteum und von Chelidonium majus.

§. 237. Die meisten Pflanzen aus der Familie der Ranunculaceen und Veratrineen enthalten einen oder den andern giftigen Stoff, der nach seinen Wirkungen auf den thierischen Organismus zu den sogenannten scharfen Giften gehört. Dieser Ausdruck bezeichnet einen wissenschaftlich bis jetzt noch sehr unklaren Begriff, bei welchem man theils an den der Bezeichnung entsprechenden Geschmack, theils an den bis zur starken Entzündung gesteigerten Reiz auf die Schleimhautorgane des Schlundes, Magens und Darmkanals und selbst der Oberhaut des Körpers denkt, namentlich im Gegensatze zu denjenigen Wirkungen der rein narkotischen Gifte, welche nur durch eine specifische Affection des Gehirns und der übrigen Theile des Nervensystems vermittelt werden. Ein großer Theil solcher scharfer Gifte gehört nicht zu den Alkaloiden, sondern zu später abzuhandelnden Abtheilungen der organischen Stoffe, namentlich der ätherischen Oele, wo wir denselben also begegnen werden. Die Alkaloide der Ranunculaceen tragen mehr oder weniger einen ähnlichen physiologischen Charakter an sich, und wenn sie auch neben dem zu ihrer alkaloidischen Natur wesentlich erforderlichen Stickstoffgehalte sich durch bittern Geschmack und stark basische Eigenschaften auszeichnen, so könnten einige derselben vermöge ihres physikalischen Verhaltens für harzartige, also den ätherischen Oelen nahe stehende Verbindungen gehalten werden.

Das Veratrin, $C_{32} H_{52} N_2 O_8$, in der weißen Nießwurz (Veratrum album) und im Sabadillsamen (Veratrum Sabadilla) enthalten, bildet farblose prismatische Krystalle, in Alkohol und Aether löslich, in Wasser selbst bei Siedehitze schwer löslich; schmeckt brennend scharf, aber nicht bitter; schmilzt bei 115° und erstarrt beim Erkalten zu einer amorphen harzähnlichen Masse. Rhodankalium giebt mit der Lösung seiner Salze einen pulverförmigen Niederschlag. In die Nase gebracht verursacht es schon in den kleinsten Mengen heftiges Niesen. Nach seiner übrigen Wirkung auf den thierischen Organismus ist es zu den durch entzündliche Reizung wirkenden sehr starken Giften zu zählen.

Neben dem Veratrin findet sich in der Nießwurzel das Jervin, $C_{30} H_{46} N_2 O_3$, in den Sabadillsamen das Sabadillin, $C_{20} H_{26} N_2 O_5$.

Das Aconitin, $C_{30} H_{47} NO_7$, der wirksame Bestandtheil des als Gift- und Arzneipflanze bekannten, in Gärten auch als Zierpflanze cultivirten Eisenhuts (Aconitum Napellus) und anderer Arten desselben Genus, ist eine bitter scharf schmeckende, farb- und geruchlose, schwer krystallisirbare, mehr harzähnliche Pflanzenbasis, in Alkohol leicht, in Aether schwer löslich, schmilzt bei 120°, löst sich in 150 Theilen kalten, 50 Theilen kochenden Wassers; die Auflösung reagirt stark alkalisch.

Die im mittleren und südlichen Deutschland häufig auf Wiesen wachsende Herbstzeitlose (Colchicum autumnale) enthält ein in Wasser

ziemlich lösliches, bitter scharf schmeckendes, schon in kleinerer Dosis Purgiren und Erbrechen erregendes Alkaloid, das Colchicin, $C_{17} H_{19} NO_5$; dasselbe ist eine farblose amorphe Masse, die bei 140° schmilzt, in Alkohol sehr leicht, in Aether nicht löslich ist. — In dem Samen von Delphinium Staphysagria hat man das scharfschmeckende harzähnliche Delphinin, $C_{24} H_{35} NO_2$, gefunden; dasselbe ist in seinen Wirkungen dem Veratrin ähnlich.

Im Anschluß an die Alkaloide der Ranunculaceen sei hier noch als Beispiel stickstofffreier, nicht alkaloidischer Stoffe, welche das scharfe giftige Princip einzelner Pflanzen dieser Familie ausmachen, das Anemonin, $C_{15} H_{12} O_6$, erwähnt, welches in den Blättern von Anemone Pulsatilla, A. pratensis und A. nemorosa vorkommt und sich aus dem Wasser abscheidet, welches von diesen Blättern abdestillirt ist.

§. 238. Verschiedene Species der Gattung Strychnos (Familie der Apocyneen), besonders S. nux vomica, S. Ignatii, S. colubrina, S. guianensis, S. toxifera, enthalten eins der stärksten alkaloidischen Pflanzengifte, das Strychnin, und das ihm an tödtlicher Wirkung nachstehende Brucin, beide wahrscheinlich an Igasursäure gebunden.

Das Strychnin, $C_{21} H_{22} N_2 O_2$, wird am leichtesten aus den Krähenaugen (Brechnüssen) d. i. den Samen von Strychnos nux vomica, dargestellt: man entfettet sie zuerst durch Behandeln mit starkem Alkohol, wonach sie sich leichter pulvern lassen, kocht das Pulver wiederholt mit schwachem Weingeist aus, vermischt die Abkochung, nachdem der größte Theil des Alkohols abdestillirt ist, mit Bleizuckerlösung, entfernt aus dem Filtrate durch Schwefelwasserstoff das noch darin aufgelöste Bleioxyd, concentrirt die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung durch Verdampfen, setzt sodann Magnesia hinzu, bringt nach einigen Tagen den entstandenen Niederschlag aufs Filter, worauf er gut ausgewaschen, getrocknet und mit Weingeist von 0,83 spec. Gew. ausgezogen wird; beim Abdestilliren des Weingeistes scheidet sich das Strychnin ab, während das Brucin in der Mutterlauge gelöst bleibt. Irreguläre farblose octaëdrische oder prismatische Krystalle, in Wasser selbst bei Siedehitze fast unlöslich, ebenso in absolutem Alkohol, in Aether und fetten Oelen, leicht dagegen löslich in schwächerem Weingeist und ätherischen Oelen; die weingeistige Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links ab. Der Geschmack ist so höchst bitter, daß derselbe noch bei der wässerigen Lösung, welche doch nur minutiöse Mengen des Giftes enthält, sehr stark hervortritt. Als Erkennungsmittel für das Strychnin benutzt man die vorübergehend prachtvoll violette oder dunkelblaue Färbung, welche es unter der Einwirkung eines Gemisches von concentrirter Schwefelsäure und Bleisuperoxyd oder einer anderen oxydirend wirkenden Substanz, z. B. Mangansuperoxyd oder Chromsäure, zeigt. Beim Erhitzen zersetzt es sich ohne zu schmelzen. Mit Kalihydrat erhitzt, wird es erst roth und entwickelt dann bei gesteigerter Temperatur Chinolin. — Die Salze des Strychnins zeigen im Allgemeinen Neigung zu krystallisiren; was den bittern Geschmack und die giftigen Wirkungen auf den thierischen Organismus betrifft, so entsprechen sie darin dem Strychnin selbst. Der Umstand, daß das

Strychnin als ein sehr heftig wirkendes und selbst in kleiner Menge tödtliches Gift allgemein bekannt geworden ist, hat Veranlassung dazu gegeben, zur Vertilgung von Ratten und anderem Ungeziefer öfter Gebrauch davon zu machen, oder statt des reinen Alkaloides Krähenaugen zu demselben Zwecke anzuwenden. Die große Gefahr, welche aus solcher Anwendung, selbst wenn man geglaubt hat die größte Vorsicht beobachtet zu haben, für nützliche Thiere und selbst für Personen erwachsen kann, macht es zu einer dringenden Pflicht, auf die Benutzung dieses Giftes, welches sich nur durch seinen bittern Geschmack verräth (und auch dieser kann durch Einhüllung des Stoffes in Fett maskirt werden), gänzlich zu resigniren und davor nachdrücklichst zu warnen. — Bei Gelegenheit eines unbegründeten Gerüchtes, welches sich vor mehreren Jahren in England verbreitet hatte, daß gewisse bittere Biere, um sie durch ihre betäubende Wirkung stärker erscheinen zu lassen, mit Strychnin versetzt seien, bemühten sich Graham und Hofmann, ein Mittel zur sicheren Nachweisung kleinster Mengen des Alkaloides in einer Flüssigkeit ausfindig zu machen, und fanden ein solches in der Eigenschaft der Thierkohle, aus wässeriger Lösung dasselbe vollständig aufzunehmen. $2\frac{1}{2}$ Liter Bier, dem sie $\frac{1}{2}$ Gran zugesetzt hatten, verlor mit 2 Unzen Thierkohle geschüttelt über Nacht alle Bitterkeit; nachdem die abfiltrirte Kohle eine halbe Stunde lang mit dem vierfachen Gewichte Weingeist gekocht war, konnte in diesem das Strychnin nachgewiesen werden. Die nach dem Abdestilliren des Weingeistes verbleibende wässerige Flüssigkeit mit Kali versetzt und dann mit Aether geschüttelt, gab an diesen das Strychnin ab, und dasselbe konnte in dem nach Verdunsten des Aethers bleibenden Rückstande durch die Reaction mit Schwefelsäure und chromsaurem Kalium constatirt werden. — Der wirksame Stoff in dem Upas Tieute, d. i. dem Pfeilgifte der Eingeborenen auf Borneo, entnommen aus der Wurzelrinde von Strychnos Tieute, ist hauptsächlich Strychnin.

Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4H_2O$, ist der Begleiter des Strychnins in den Krähenaugen; in einigen strychninhaltigen Pflanzentheilen, z. B. in der falschen Angosturarinde (der Rinde von Strychnos nux vomica) ersetzt es jenes Alkaloid, welchem es in den giftigen Eigenschaften nachsteht. Aus der von der Darstellung des Strychnins übrig bleibenden Mutterlauge gewinnt man es durch Zusatz von Oxalsäure; das beim Verdunsten der Lösung sich abscheidende oxalsaure Brucin wird durch Abwaschen mit kaltem absolutem Alkohol von adhärirenden färbenden Substanzen befreit, mit Kalk zersetzt und das abgeschiedene Brucin aus Weingeist umkrystallisirt. Die Krystalle schmelzen bei 100° in ihrem Krystallwasser, lösen sich in 850 Theilen kalten, 500 Theilen kochenden Wassers, leicht in Alkohol, wenig in Aether und ätherischen Oelen; die weingeistige Lösung lenkt die Polarisationsebene links ab. Vom Strychnin läßt es sich leicht dadurch unterscheiden, daß es in absolutem Alkohol löslich ist und mit Salpetersäure sich schön roth, bei nachherigem Zusatz von Zinnchlorür oder Schwefelammonium violett färbt. Das Verhalten des Brucins gegen Salpetersäure benutzt man zur Erkennung der kleinsten Mengen derselben besonders bei Trinkwasseruntersuchungen.

§. 239. **Alkaloide der Rubiaceen und anderer, diesen nicht verwandter Familien.** Die Rubiaceen haben wegen der mancherlei theils arzneilich, theils technisch, theils durch ihre Bedeutung als Hülfsmittel der menschlichen Ernährung wichtigen Stoffe, durch welche verschiedene dahin gehörige Pflanzen ausgezeichnet sind, zu besonders ausgedehnten chemischen Untersuchungen Veranlassung gegeben, um einen gewissen dem Familiencharakter zukommenden gemeinschaftlichen Typus der chemischen Zusammensetzung jener Pflanzen aufzufinden und die in den verschiedenen Species vorkommenden organischen Stoffe ähnlicher Art unter einander vergleichen zu können, zugleich aber auch anderweitige Uebereinstimmung in der chemischen Zusammensetzung ausfindig zu machen, wo ein und derselbe Stoff in Familien von ganz entferntem botanischen Charakter, z. B. das Theïn und die dasselbe begleitenden Gerbsäuren in den Camelliaceen, Rubiaceen und Iliceen vorkommt.

Das **Theïn**, $C_8 H_{10} N_4 O_2 + H_2 O$, der alkaloidische Bestandtheil des **chinesischen Thees** (Blätter von verschiedenen Varietäten des **Theestrauchs**, Thea Chinensis), ist identisch mit dem **Caffeïn** des der Familie der Rubiaceen zugehörigen **Kaffees**, d. i. des aus Arabien und Aethiopien stammenden, außerdem in Java, Südamerika und Westindien cultivirten **Kaffeebaumes**, Coffea arabica; es findet sich auch in den Blättern der südamerikanischen Ilex paraguayensis (Paraguaythee) und in der das brasilianische Arzneimittel **Guarana** liefernden Paullinia sorbilis. — Zur Darstellung des Theïns kann man sich des abgesiebten Theegruses bedienen: die wässerige Abkochung wird zur Entfernung der Gerbsäure mit basisch essigsaurem Blei versetzt, die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, das Filtrat abgedampft, der trockene Rückstand in einem entsprechend eingerichteten Sublimationsapparate vorsichtig erhitzt und das verflüchtigte Theïn in der übergestürzten Papierdüte angesammelt. Beim Rösten des Kaffees, wenn derselbe vorher gut getrocknet war, und die gerösteten Bohnen in einem verschlossenen Gefäße langsam erkalten, verdichten sich die Dämpfe zuweilen so, daß nachher die erkalteten Bohnen mit feinen Theïnkrystallen bedeckt sind. — Das Theïn krystallisirt in farb- und geruchlosen seidenglänzenden Nadeln, die bei 100° ihr Krystallwasser vollständig verlieren; es schmilzt bei 234—235° und sublimirt unzersetzt. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, leicht löslich in heißem Wasser, desgleichen in Alkohol, auch in Aether; die Lösungen schmecken schwach bitter und reagiren nicht alkalisch, entsprechend den nur schwach basischen Eigenschaften des Theïns, vermöge deren einige seiner Salze schon durch Wasser oder Alkohol zersetzt werden. Es verbindet sich sowohl mit Säuren wie auch mit einzelnen Basen und Salzen, in welcher Beziehung es an das Verhalten des Harnstoffs erinnert. — Im Kaffee soll es als krystallisirbares und durch Verdampfen des weingeistigen Kaffeeextractes darstellbares Doppelsalz in Verbindung mit Kali und der Kaffeegerbsäure enthalten sein.

Leitet man in Wasser, worin Theïn angerührt ist, Chlorgas, so bildet sich zuerst ein Chlorsubstitut, welches bei fernerer Einwirkung von

Chlor eine tiefer eingreifende Zersetzung bewirkt; man findet nach einiger Zeit das Theïn in Chlorcyan, Methylamin und Amalinsäure (Tetramethyl-Alloxantin), $C_{12} H_{12} N_4 O_7$, umgewandelt; dieselbe bildet farblose, schwer lösliche Krystalle, die die Haut roth färben und mit Alkalien veilchenblau werden. Durch weitere Einwirkung von Chlor entsteht aus dieser Säure Cholestrophan (Dimethyl-Parabansäure), $C_5 H_6 N_2 O_3$. Mit starker Kalilauge giebt das Theïn Methylamin und Cyankalium. Bei der Harnsäure begegnen wir Zersetzungsprodukten, welche mit denen des Theïns eine auffallende Analogie darbieten: das durch Einwirkung von Ammoniak auf Amalinsäure entstehende Murexoïn ist dem auf ähnliche Weise aus dem Produkte der Einwirkung von Salpetersäure auf Harnsäure sich bildenden Murexid zu vergleichen, dem es auch in der intensiv rothen Färbung ähnlich ist. — Beim Kochen mit alkoholischem Kali oder Barythydrat nimmt das Theïn Wasser auf und verwandelt sich unter Kohlensäureentwickelung in eine andere Base, Caffeïdin, $C_7 H_{12} N_4 O$; dasselbe ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und eine stärkere Base als Theïn. Bei längerer Einwirkung der genannten Körper zersetzt sich das Theïn in Ammoniak, Methylamin, Kohlensäure, Ameisensäure und Sarkosin.

Es kann nicht bloßer Zufall sein, muß vielmehr einen inneren, physiologisch und chemisch nachweisbaren Grund haben, daß die theïnhaltigen Pflanzen ganz verschiedener Erdtheile, von Völkerschaften ausgehend, welche hierin unabhängig von einander mehr einem Naturinstincte als dem die Sinne bestechenden Wohlgeschmack folgten, nach und nach auch für alle gebildeten Nationen der Erde zu einem wichtigen Hülfsmittel der Ernährung und einem unabweislichen Genuß-Bedürfnisse geworden sind. Jenen Grund hat man sowohl in der allgemein erregenden Einwirkung des Theïns auf das gesammte Nervenleben wie in seiner besonderen, theils unmittelbaren, theils durch den Nerveneinfluß erst vermittelten Betheiligung an den chemischen Vorgängen des Stoffwechsels im Organismus suchen zu müssen geglaubt. Neben dem Theïn machen aber auch die dasselbe begleitenden Stoffe noch ihren besonderen Einfluß geltend, und danach unterscheiden sich die einzelnen theïnhaltigen Getränke, so daß in dem vorwaltenden Genusse des einen oder des anderen selbst der nationale Charakter und das durch die klimatischen Verhältnisse oder durch die Lebensweise bedingte Bedürfniß ausgeprägt ist. Vergleicht man Thee und Kaffee mit einander, so haben wir in jenem die verhältnißmäßig reinste Wirkung des Theïns, combinirt mit dem den Blättern angehörigen oder erst besonders zugesetzten ätherischen Oele und einer Gerbstoffmenge, welche, obschon in den Theeblättern bis zu 18 Procent betragend, bei dem aus feineren Theesorten und durch bloßen Aufguß bereiteten Thee-Getränke sich auf ein Minimum beschränken kann; im Kaffee dagegen die durch den Röstungsproceß erzeugten brenzlich aromatischen Stoffe, von welchen man annimmt, daß sie den Stoffwechsel verlangsamen, und dadurch den Kaffee in gewissem Grade zu einem indirecten Nahrungsmittel machen, so daß derselbe in dieser Beziehung durch die Absude der bekannten Kaffee-Surrogate (geröstete Cichorienwurzel ꝛc.)

wirklich ersetzt werden könnte. Zu einem eigentlichen Nahrungsmittel werden Thee und Kaffee nur dadurch, daß man sich nicht auf den Genuß der auf gewöhnliche Weise bereiteten Extracte beschränkt, sondern die eiweißartigen Bestandtheile mit genießt, wie es z. B. von den asiatischen Steppenvölkern geschieht, welche den Thee mit Salzwasser auskochen, oder im Oriente, wo der Kaffeesatz mit getrunken wird.

Das Theobromin, $C_7 H_8 N_4 O_2$ (der Stickstoffgehalt über 31 Procent betragend) ist das Alkaloid der Chocolade, des bekannten Erzeugnisses aus den Cacaobohnen, d. i. den Samen des in Südamerika und Westindien cultivirten Cacaobaumes (Theobroma Cacao). Man stellt es in ähnlicher Weise dar wie das Theïn. Krystallinisches, farb- und geruchloses, bitterschmeckendes Pulver, in Wasser, Alkohol und Aether schwer löslich, sublimirt bei 290° in glänzenden mikroskopischen Krystallen; wird durch Gerbstoff nicht gefällt; verhält sich zu Basen und Salzen ähnlich wie Theïn; unterscheidet sich von diesem in der Zusammensetzung durch ein Minus von CH_2, und ist ihm auch in den Zersetzungsprodukten durchaus homolog. Man sieht daher das Theïn als Methyl-Theobromin an.

Das Chinin, $C_{20} H_{24} N_2 O_2$, ist der wichtigste unter den alkaloidischen Bestandtheilen der Chinarinde, d. i. der Rinde verschiedener hauptsächlich in Bolivia und Peru wachsender Baumarten der Gattung Cinchona. Die anderen Alkaloide derselben Rinden sind: das Cinchonin, $C_{20} H_{24} N_2 O$, das Aricin, $C_{23} H_{26} N_2 O_4$, das Chinidin (= Chinin + $2 H_2 O$) und das dem Cinchonin isomere Cinchonidin. Letztere beiden sind vielleicht nicht ursprünglich in den Rinden enthalten, sondern bilden sich erst durch Umsetzung aus dem Chinin und Cinchonin. Von dem Chinin und Cinchonin ist das erstere prävalirend in der gelben und eben darum werthvollsten Chinarinde (der China regia) enthalten, das Cinchonin in den grauen, beide Alkaloide zu ungefähr gleichen Theilen in den rothen Chinarinden. Das Chinin gehört hauptsächlich der inneren Rindenschicht, nämlich dem die Bastzellen umgebenden lockern Zellgewebe an, das Cinchonin der Borkenschicht. — Die Darstellung des in arzneilicher Beziehung (als wirksamstes Mittel gegen alle intermittirenden Fieberzustände) einen hohen Rang unter den Medicamenten einnehmenden Chinins beruht darauf, daß man die pulverisirte Rinde, aus welcher zuvor durch Maceration mit einer verdünnten Alkalilösung Gerbsäure, färbende und andere fremde Substanzen ausgezogen sein können, mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure extrahirt, die saure Flüssigkeit, in welcher die Alkaloide gelöst sind, mit kohlensaurem Natrium bis zu geringer Uebersättigung vermischt, den die gefällten Alkaloide einschließenden Niederschlag filtrirt, abpreßt, mit Alkohol auskocht, das alkoholische Filtrat, worin die Alkaloide gelöst sind, mit Schwefelsäure schwach ansäuert und den Alkohol abdestillirt; beim Erkalten krystallisirt das schwefelsaure Chinin zuerst, während in der Mutterlauge hauptsächlich das Cinchoninsalz gelöst bleibt; durch kohlensaures Natrium wird daraus das Cinchonin nebst dem noch gelöst gebliebenen Chinin gefällt, der Niederschlag wieder in verdünnter Schwefelsäure gelöst und durch Ver-

dampfen der Lösung eine weitere Ausbeute von schwefelsaurem Chinin gewonnen. Zur vollständigen Trennung des Chinins von Cinchonin kann man die verschiedene Löslichkeit beider im freien Zustande (aus der Lösung der schwefelsauren Salze durch ein Alkali gefällt) gegen Aether benutzen, indem das Chinin in Aether leicht löslich, das Cinchonin fast unlöslich ist. — Aus der wässerigen Lösung eines Salzes durch ein Alkali gefällt erscheint das Chinin als käsiger Niederschlag, worin es zuerst amorph ist, später krystallinisch wird, ein Molekül Krystallwasser enthaltend; beim Verdampfen aus der alkoholischen Lösung nimmt es eine harzige Beschaffenheit an; aus der mit Ammoniak übersättigten Lösung des schwefelsauren Salzes scheidet es sich nach einiger Zeit in feinen, 3 Mol. Wasser enthaltenden Krystallen ab, welche bei 120° schmelzen. Es löst sich in 1667 Theilen Wasser von 20°, in 900 Theilen siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, flüchtigen und fetten Oelen; die alkoholische Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links, die Ablenkung ist in den Salzen verstärkt. Es schmeckt stark bitter, reagirt alkalisch. Die Salze haben Neigung zu krystallisiren, sind leicht in Alkohol, einige auch in Aether löslich. Chininlösung mit Chlorwasser versetzt färbt sich bei Zusatz von etwas Ammoniak violett, durch überschüssiges Ammoniak smaragdgrün, durch eine concentrirte Lösung von Blutlaugensalz dunkelroth. Wird Chinin mit Kalihydrat erhitzt, so verflüchtigt sich Chinolin; der Rückstand enthält, wenn die Temperatur nicht zu sehr gesteigert war, ameisensaures Kalium. — Setzt man zu einer heißen Auflösung von schwefelsaurem Chinin in concentrirter Essigsäure Weingeist und darauf Jodtinctur, so scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle von schwefelsaurem Jodchinin (Herapathit) ab, die im durchfallenden Lichte fast farblos erscheinen, im reflectirten Lichte den schönen grünen Goldkäfer-Metallglanz darbieten; zwei Platten solcher Krystalle so übereinander gelegt, daß die Längsrichtungen sich unter rechten Winkeln kreuzen, sind undurchsichtig (ähnlich wie Turmalin).

Das Cinchonin unterscheidet sich in der Zusammensetzung vom Chinin nur dadurch, daß es halb so viel Sauerstoff enthält; es scheint daher auch in naher, bis jetzt jedoch noch nicht erkannter chemischer Beziehung zu demselben zu stehen. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, von kochendem erfordert es sein 2500faches Gewicht zur Auflösung; auch in Alkohol ist es schwerer löslich als Chinin, in Aether fast gar nicht; die alkoholische Lösung reagirt alkalisch und lenkt im Gegensatze zu dem gewöhnlichen Verhalten der Pflanzenbasen die Polarisationsebene nach rechts. Aus der weingeistigen Lösung krystallisirt es in farblosen glänzenden vierseitigen Nadeln oder Prismen; es schmilzt unter Bräunung bei 240—250° und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch; bei 220° sublimirt es schon theilweise unter Verbreitung eines aromatischen Geruches. Die Salze des Cinchonins sind leicht krystallisirbar; ihr Geschmack ist ungleich bitterer als derjenige des freien Cinchonins; aus ihrer wässerigen mit Weinsäure versetzten Lösung schlagen saure kohlensaure Alkalien das Cinchonin nieder, während die Chininsalze unter denselben Umständen keine Fällung geben. Mit Chlorwasser und Ammoniak geben

sie nicht wie die Chininsalze eine grüne Färbung, sondern nur einen gelblich weißen Niederschlag.

Unter Chinoïdin versteht man ein aus den Mutterlaugen von der Darstellung des Chinins und Cinchonins abgeschiedenes Präparat, welches außer etwas Chinin und Cinchonin und einer harzigen an der Luft sich braun färbenden Substanz hauptsächlich Chinidin, eine die Polarisationsebene des Lichts rechts ablenkende Modification des Chinins mit 2 Molekülen Wasser, und diesem auch in der arzneilichen Wirkung gleichend, enthält. Erhitzt man das schwefelsaure Salz dieser Basis oder schwefelsaures Chinin mit Wasser und etwas Säure einige Stunden auf 130°, so wird daraus schwefelsaures Chinicin, welches aus seinen Lösungen als flüssiges Harz abgeschieden wird, die Polarisationsebene nach rechts ablenkt und so stark basisch ist, daß es Ammoniak aus dessen Salzen austreibt. Aus dem Cinchonin und Cinchonidin entsteht auf dieselbe Weise das ähnliche Cinchonicin, welches die Polarisationsebene nur schwach nach rechts ablenkt.

Aricin, Cinchovatin, $C_{23}H_{26}N_2O_4$, dem Brucin isomer, kommt in der Cusco- und Jaën-Chinarinde vor. Es bildet farblose, bitter und darauf scharf schmeckende, kaum in Wasser lösliche Nadeln, die bei 188° schmelzen.

§. 240. Von anderen bekannten Pflanzenalkaloiden mögen noch folgende erwähnt werden:

Das Berberin, $C_{20}H_{17}NO_4$, ist in dem Holze, besonders der Wurzel des Berberitzenstrauches (Berberis vulgaris), in der Columbowurzel (Cocculus palmatus), dem Columboholze (Coscinium fenestratum) und in einer westafrikanischen, dort zum Gelbfärben dienenden Rinde enthalten. Aus der Berberiswurzel wird es dargestellt durch Auskochen mit Wasser, Behandeln des abgedampften Extractes mit heißem Alkohol, Abdestilliren des Alkohols und Umkrystallisiren der beim Stehen des Rückstandes ausgeschiedenen Krystallmasse aus heißer wässeriger oder alkoholischer Lösung. Es krystallisirt in kleinen gelben Nadeln, ist leicht in kochendem, wenig in kaltem Wasser und Alkohol löslich. Mit Kalkmilch oder Bleihydroxyd destillirt liefert es Chinolin. — Außer diesem Stoffe findet sich in der Wurzel von Berberis vulgaris das Oxyacanthin, $C_{32}H_{46}N_2O_{11}$, ein weißes amorphes, im Sonnenlichte sich gelb färbendes Pulver, welches aus Alkohol und Aether in feinen Prismen krystallisirt, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether aber löslich ist.

Das Piperin, $C_{17}H_{19}NO_3$, findet sich in den verschiedenen Pfefferarten, und wird aus dem weißen Pfeffer durch Ausziehen mit Alkohol und Reinigung mit Kalihydrat gewonnen. Es bildet farb-, geruch- und geschmacklose Prismen, die bei 100° schmelzen, und sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol lösen; die Lösung schmeckt scharf pfefferartig. Beim Erhitzen mit Natronkalk giebt es Piperidin, $C_5H_{11}N$. Letzteres entsteht auch neben Piperinsäure beim Kochen von Piperin mit alkoholischer Kalilösung.

Sinapin, $C_{16}H_{23}NO_5$, findet sich als sulfocyansaures Salz im

weißen Senfsamen, läßt sich aber seiner leichten Zersetzbarkeit wegen nicht isoliren.

Das Cocaïn, $C_{17}H_{21}NO_4$, findet sich neben einer flüchtigen Base, Hygrin, in den Cocablättern (von Erythroxylon Coca), und wird aus dem wässerigen Auszuge der Blätter durch essigsaures Blei gefällt; durch Zersetzung des Bleiniederschlages und nachherige Reinigung erhält man es in farb- und geruchlosen Prismen, die bei 98° schmelzen, in kaltem Wasser wenig löslich, leichter in Alkohol und sehr leicht löslich in Aether sind, stark alkalische Reaction und schwach bittern Geschmack zeigen; seine Salze sind krystallisirbar. Das Cocaïn zeigt nicht die eigenthümlichen Wirkungen der Cocablätter, die in ihrer Heimat viel als belebendes Mittel genossen werden.

In den arzneilich angewandten Calabar-Bohnen (den Samen von Physostigma venenosum) kommt das Physostigmin, $C_{15}H_{21}N_3O_2$, vor; es bildet eine gelbe amorphe, bei 45° schmelzende Masse, die in Wasser wenig löslich ist, leicht dagegen in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, sehr stark alkalisch reagirt und äußerst giftig ist. Es findet hauptsächlich in der Augenheilkunde Anwendung, da seine Lösung eine sehr starke Contraction der Pupille bewirkt.

Der wirksame Bestandtheil der brechenerregenden Ipecacuanhawurzel (Cephaëlis Ipecacuanha) sowie verschiedener ähnlich wirkender Pflanzen aus den Familien der Rubiaceen und Violarieen ist das seiner Zusammensetzung nach noch unbekannte Emetin. Dasselbe ist ein weißes, bei 70° schmelzendes, in Wasser wenig, leicht in Alkohol lösliches Pulver, welches schon in sehr geringer Menge heftiges Erbrechen bewirkt.

Bei der Destillation der Chinaalkaloide und einiger anderer Pflanzenbasen mit Kalihydrat bilden sich einige andere Basen (Chinolinbasen), welche große Aehnlichkeit mit gewissen im Steinkohlentheer vorkommenden Körpern haben, und vielleicht mit diesen identisch sind. Die bekannteste dieser Verbindungen ist das Chinolin, C_9H_7N, eine farblose, ölige, im Geruch entfernt an Blausäure erinnernde und brennend scharf schmeckende Flüssigkeit von 1,08 spec. Gew., in Wasser wenig löslich, leicht dagegen in Alkohol; es siedet bei 238°. Beim Erwärmen mit Jodamyl giebt es Amylchinolinjodür, welches beim Erwärmen mit Kali einen schönen, freilich nicht sehr beständigen, blauen Farbstoff, Jodcyanin, $C_{28}H_{35}N_2J$, liefert, welcher im Handel unter dem Namen Cyanin vorkommt. — Dem Chinolin homolog sind das Lepidin, $C_{10}H_9N$, und das Cryptidin, $C_{11}H_{11}N$, welche sich ihm sehr ähnlich verhalten.

Dritte Gruppe.

Pflanzenfarbstoffe, Bitterstoffe ꝛc.

§. 241. Obschon die überwiegend größte Zahl der Pflanzenstoffe farblos ist, so macht doch die lebende Pflanzenwelt im Ganzen den

Eindruck, als wären gefärbte organische Verbindungen darin reich vertreten. Die dem Lichte und der Luft zugewendeten Pflanzenorgane erscheinen immer entweder in dem allverbreiteten grünen Farbenschmucke der Blätter mit seinen mannigfaltigen helleren und dunkleren Abstufungen nach anderen Farbentönen hin, oder in dem bunten hochzeitlichen Schmucke der Blüthen, in der goldenen, rosigen, purpurnen und sonst vielfach wechselnden Pracht der Früchte, oder in dem eintönigen Grau und Braun der Rinden. Alle diese verschiedenen Färbungen rühren her von Stoffen, welche meistens in verhältnißmäßig nur kleinen Mengen vorhanden sind, und sich in den äußeren Zellschichten der Pflanzenoberfläche theils auf feste Theile des Zellinhaltes aufgelagert, theils in der Zellflüssigkeit aufgelöst, auch wohl, jedoch seltener, in die Zellwände selbst eingelagert befinden. Gewisse Pflanzenstoffe trifft man nur da an, wo eine Lichteinwirkung stattfinden konnte, also nicht bei Pflanzen, welche überhaupt der Lichteinwirkung entzogen waren, ebenso bei den am Lichte entwickelten Gewächsen nicht in den inneren Theilen der Stengelgebilde und in den Wurzeln. — Viele Pflanzenfarbstoffe bilden sich erst aus ursprünglich farblosen Bestandtheilen der Zellsäfte, wenn diese aus dem organischen Zusammenhange mit der lebenden Pflanze getrennt, der Einwirkung der Luft oder der gleichzeitigen Mitwirkung von Ammoniak unterliegen. Derartige Stoffe unterscheidet man als Chromogene von den ursprünglich gefärbten Pigmenten. Unter den so entstehenden oder überhaupt den aus der Zersetzung anderer organischer Verbindungen hervorgegangenen Farbstoffen befinden sich gerade vorzugsweise diejenigen, welche als Pigmente zu Färbereizwecken dienen und daher zu einer mehr oder weniger ausgedehnten technischen Anwendung kommen. In welchem Zusammenhange bei den organischen Stoffen die Färbung mit der chemischen Zusammensetzung steht, darüber läßt sich im Allgemeinen nichts weiter sagen, als daß neben den anderen physikalischen Eigenschaften das Verhalten eines jeden Stoffes zum Lichte, mithin auch seine Färbung von der Zusammensetzung abhängig ist, wie sich dies ja schon in den bleichenden Wirkungen des Chlors und unzähligen anderen Beispielen der Zerstörung einer Farbe durch oft nur geringe Modification in der chemischen Zusammensetzung der betreffenden Verbindung ausspricht.

Das Nähere des Zusammenhangs zwischen jenen Verhältnissen ist uns aber völlig unbekannt. Die Färbung überhaupt von einem gewissen allgemeinen Typus der Zusammensetzung gegenüber demjenigen der farblosen Stoffe herleiten zu wollen, wäre durchaus ungerechtfertigt, ebenso wie wir auch nicht entfernt daran denken dürfen, bei allen Stoffen gleicher Farbe einen gemeinsamen chemischen Charakter aufzufinden. Einem auf der Färbung beruhenden Eintheilungsprincipe folgend, würden wir genöthigt sein, die heterogensten Stoffe zusammenzuwerfen und andere, welche in allen übrigen Beziehungen zusammengehören, weit auseinander zu bringen. Verschiedene Pflanzenfarbstoffe, wie Indigo ꝛc., deren chemische Constitution näher bekannt ist, sind im Vorhergehenden bereits abgehandelt worden, so daß uns hier nur noch diejenigen zur Besprechung übrig bleiben, über deren chemische Stellung bisher noch nichts Näheres er-

mittelt werden konnte. Da die humusartigen Stoffe und die in der Färbung an dieselben erinnernden braunen oder schwärzlichen organischen Verbindungen ohnedies gewöhnlich, wenigstens im technischen Sinne, nicht als Farbstoffe gelten, so ist es um so mehr gerechtfertigt, ihrer hier nicht weiter zu gedenken. Es sollen daher im Folgenden außer den für die allgemeinen Lebensbedürfnisse der Pflanzen wichtigeren Farbstoffen nur diejenigen, welche in den einheimischen landwirthschaftlichen Culturgewächsen vorkommen, und einige von den in allgemein wissenschaftlicher oder technischer Beziehung bedeutungsvollsten besprochen werden. Das Technische des Färbereiprocesses ist für den Landwirth von untergeordnetem Interesse, wenn es auch zum Theil die Erzeugnisse seiner producirenden Thätigkeit, Leinen und Wolle, angeht.

§. 242. Das Chlorophyll oder Blattgrün ist der Farbstoff, welchem die ganze Pflanzenwelt die so charakteristische und allgemeine grüne Färbung ihres Kleides verdankt; wenigstens ist es nach allen bisherigen Beobachtungen wahrscheinlich, daß vielleicht mit nur geringen Modificationen ein und derselbe Farbstoff als Pigment der grünen Pflanzentheile dient. Das Chlorophyll-Pigment kommt niemals in dem Zellsafte gelöst vor, sondern immer nur an feste, gewöhnlich kugelig gestaltete, protoplasmatische Ablagerungen im Innern der Zellen gebunden, denselben so fest und gleichmäßig anhaftend, daß man leicht geneigt sein kann, bei mikroskopischer Betrachtung des Inhaltes chlorophyllführender Zellen, jene Kügelchen für den Farbstoff selbst zu halten. Sie erscheinen entweder der Zellwand regellos, zuweilen auch (bei verschiedenen Algen) bandförmig oder sternförmig geordnet, anliegend, oder im Zellsafte schwimmend, oder in der Umgebung des Zellenschlauches. Das Gewicht der Chlorophyllkörner übertrifft dasjenige des denselben anhaftenden Farbstoffes ganz bedeutend. Die Menge derselben im Verhältnisse zum Gewichte der ganzen Pflanze ist etwa der geringen Menge von Farbstoffen, welche auf unsern gefärbten Zeugen befestigt sind, zu vergleichen. Die gesammten Blätter eines großen Baumes enthalten kaum genug Chlorophyll, um damit eine vollständige Analyse ausführen zu können. — Das älteste Verfahren zur Darstellung des Chlorophylls wurde von Berzelius angegeben. Darnach wurden die Blätter mit Aether ausgezogen, der fast zur Trockne verdampfte Rückstand zur Abscheidung einer wachsartigen Substanz mit Alkohol behandelt; aus dem durch Verdunsten der alkoholischen Lösung erhaltenen Rückstande löste Salzsäure den Farbstoff, der durch Wasser aus derselben wieder gefällt, in Kalilauge gelöst und wieder durch Essigsäure niedergeschlagen wurde. Wenn Berzelius diese erhaltene grüne Masse für reines Chlorophyll hielt, so ist diese Annahme nach unseren jetzigen Erfahrungen über die leichte Zersetzbarkeit des Chlorophylls durch die genannten Reagentien für nicht richtig zu halten. Man wendet jetzt zur Darstellung des Chlorophylls meistens die von Fremy angegebene Methode an, welche darin besteht, daß man einen alkoholischen Auszug von Blättern mit Thonerdehydrat schüttelt und den gewaschenen Niederschlag mit Alkohol auskocht. Auf diese Weise erhält man eine dunkelblaue, erdige, in Wasser unlösliche Masse, welche

sich in Alkohol, Aether, Säuren und Alkalien mit im reflectirten Lichte grüner, im durchfallenden Lichte blutrother Farbe löst. Aus den Lösungen in Schwefelsäure und Salzsäure wird es durch Wasser wieder gefällt. Bringt man in die salzsaure Lösung Zink, so entfärbt sich das Chlorophyll durch einen Reductionsproceß, der ebenso auch durch andere reducirende Gemische, z. B. eine alkalische Traubenzuckerlösung, bewirkt werden kann; durch Oxydation an der Luft beim Abdampfen der mit Zink versetzten salzsauren Lösung wird die grüne Farbe wieder hergestellt. Ueber 200° erhitzt zersetzt sich das Chlorophyll, ohne vorher zu schmelzen. Die alkalischen Lösungen werden im Sonnenlichte schnell entfärbt. — Die Angaben über die Zusammensetzung des Chlorophylls sind sehr schwankend, was seinen Grund wahrscheinlich darin hat, daß es so außerordentlich schwierig ist, den reinen Farbstoff zu erhalten, weshalb auch die bisher analysirten Körper nicht immer die reine Verbindung gewesen sein werden. Es ist sogar noch zweifelhaft, ob Stickstoff mit zu den Elementarbestandtheilen des Chlorophylls gehört. Dasselbe gilt vom Eisen, denn wenn es auch durch vielseitige Versuche erwiesen ist, daß ohne Gegenwart von Eisen keine Chlorophyllbildung in den Pflanzen stattfinden kann, daß dieselben vielmehr ohne Eisen farblos (chlorotisch) bleiben, so ist noch nicht erwiesen, ob das Eisen zu den Elementarbestandtheilen des Chlorophylls gehört, oder ob seine Gegenwart in den Pflanzensäften auf andere Weise die Bildung des Farbstoffes ermöglicht.

Die Entstehung des Chlorophylls steht immer in nahem Zusammenhange mit dem Vorgange der Sauerstoffabscheidung, welche in allen chlorophyllführenden Organen unter Mitwirkung des Lichtes stattfindet, und stets von einer Assimilirung absorbirter Kohlensäure begleitet ist. Man findet daher Chlorophyll fast nur in den vom Lichte getroffenen Organen und es verschwindet aus denselben, wenn sie dem Lichte längere Zeit entzogen werden. Nur die Keimpflänzchen der Coniferen ergrünen ohne Mitwirkung des Lichtes. Ueber die Einwirkung der verschiedenfarbigen Lichtstrahlen auf das Ergrünen der Pflanzen angestellte Untersuchungen haben ergeben, daß dasselbe am schnellsten im weißen und gelben Lichte, am langsamsten im blauen Lichte erfolgt. Außer dem Lichte ist auch eine bestimmte Temperatur, die für verschiedene Pflanzen sehr variirt, für die Entstehung des Chlorophylls nothwendig. Im Allgemeinen scheint das Chlorophyll der Lichtentziehung um so mehr zu widerstehen, je mehr alle sonstigen Lebensvorgänge, namentlich das auf Vermehrung der Zellen beruhende Wachsthum gehemmt sind: daher behalten die Blätter der Pflanzen in den Gewächshäusern während des Winters ihre kräftige grüne Färbung, selbst an stark beschatteten Standorten und bei trübem Himmel an kurzen Tagen, wenn nur die Temperatur niedrig genug ist, während alle bei gehemmter Lichtwirkung erzeugten Organe ein um so bleichsüchtigeres Ansehen darbieten, je rascher sie zur Entwickelung gekommen sind. Ist die Temperatur bis zu gänzlicher Unterdrückung des Wachsthums vermindert, ohne daß daneben andere das Leben der Pflanzen störende Momente eintreten, so verschwindet das schon vorhanden gewesene Chlorophyll häufig auch dann nicht, wenn die

Pflanzen für längere Zeit dem Lichte ganz entzogen bleiben. Bei vielen Gewächsen bewirkt Erniedrigung der Temperatur unter das ihrem Vegetationsprocesse zuträgliche Wärmeminimum eine Modificirung des Chlorophylls zu einem gelben, röthlichen oder braunen Farbstoffe. Solche Winterfärbung ist nicht zu verwechseln mit derjenigen, welche aus einem eigentlichen Absterben der Blätter in Folge wirklichen Erfrierens oder aus anderen Ursachen hervorgeht. Es zeigt sich hierin selbst bei Pflanzen, die einander nahe verwandt sind, z. B. bei den Coniferen, ein auffallender Unterschied, indem den einen nicht anzusehen ist, daß sie sich in einem durch Temperaturerniedrigung deprimirten Zustande befinden, die anderen denselben sogleich durch Bräunung der Blätter verrathen; letztere färben sich alsbald wieder grün, wenn das Leben durch Wärme neu angeregt ist. — Zur Erzeugung von Chlorophyll gehört außer dem Lichte das Zusammenwirken auch aller übrigen Bedingungen, welche der Ernährung und dem Wachsthum der Pflanzen zu Grunde liegen. Daher beurtheilen wir nach der mehr oder minder intensiven Färbung der Blätter den Gesundheitszustand der Culturgewächse: färben sich die Saaten an den mit Salpeter oder einem anderen Düngungsmittel überstreuten Stellen dunkelgrün, so erkennen wir daran, daß die Düngung wirksam gewesen ist und erwarten auch die weiteren günstigen Erfolge derselben. Umgekehrt sehen wir es einer Pflanze an dem Erbleichen der Blätter an, daß sie kränkelt und finden die Ursache entweder in unvollkommener Ernährung, in fehlerhafter Bodenmischung, in einem Absterben der Wurzel oder in nachtheiligen Einflüssen, von welchen sie durch die Blätter betroffen ist. Die Erwartung, daß dem dunkleren Grün der Blätter, welches einer Obenaufdüngung kränkelnder Saaten im Frühjahr folgt, auch eine reichlichere Ernte entsprechen werde, trügt nicht selten, namentlich wenn die Bodenbeschaffenheit eine solche ist, daß die Wurzeln von nachtheiligen Einflüssen, z. B. stagnirender Nässe im Untergrunde, afficirt werden. — Directes Sonnenlicht wirkt verändernd auf das Chlorophyll, denn werden Pflanzen dem Einflusse desselben ausgesetzt, so tritt bald eine hellere Färbung der unmittelbar von den Sonnenstrahlen getroffenen Blätter ein, welche an weniger hellen Orten wieder schwindet; der Bildung des Chlorophylls scheint daher das diffuse Tageslicht am günstigsten zu sein.

Nach den bisherigen Untersuchungen scheint das Chlorophyll kein einfacher Körper zu sein, sondern aus mehreren gefärbten Verbindungen zu bestehen. Kraus gelang es zuerst, zwei Farbstoffe daraus zu gewinnen. Schüttelt man eine alkoholische Chlorophylllösung mit Benzol, so sondert sich die wieder zur Ruhe gekommene Flüssigkeit in zwei Schichten, von denen die untere eine alkoholische Lösung eines von Kraus Xanthophyll genannten gelben Farbstoffes, die obere eine Lösung des rothen von ihm sogenannten Cyanophylls in Benzol ist. Ob auch diese beiden Farbstoffe einfach sind, oder, wie von anderer Seite behauptet wird, selbst wieder als Gemenge anderer Farbstoffe anzusehen sind, muß noch näherer Untersuchung vorbehalten werden. In dieser Beziehung scheint die Benutzung des Spectralapparates große Erfolge zu versprechen. Vielleicht dürfte auch eine von Baeyer zuerst gemachte

Beobachtung geeignet sein, über die chemische Constitution des Chlorophylls mit der Zeit Aufklärung zu geben. Wenn man nämlich ein Gemenge von Furfurol mit Resorcin oder Pyrogallussäure mit wenig Salzsäure benetzt, so erhält man eine indigoblaue Substanz, welche sich in Wasser mit grüner Farbe löst, und aus dieser Lösung durch Salzsäure in blauen Flocken wieder gefällt wird; auch das Absorptionsspectrum dieser Substanz zeigt große Aehnlichkeit mit demjenigen des Chlorophylls.

Was die physiologische Bedeutung des Chlorophylls betrifft, so wissen wir vorläufig nur so viel darüber, daß seine Gegenwart für die Assimilation der Kohlensäure, also überhaupt für die Bildung neuer organischer Substanz in den Pflanzen, durchaus nothwendig ist. Da das Chlorophyll unter dem Einflusse des Lichtes fortwährend zersetzt (und auch neu gebildet) wird, so läßt sich vermuthen, daß es vielleicht in Kohlehydrate umgewandelt wird, eine Vermuthung, die durch die eben angeführte Baeyer'sche Beobachtung etwas an Wahrscheinlichkeit gewinnt, wenn man sich an die nahen Beziehungen des Furfurols zu den Kohlehydraten erinnert. Nach Wiesner dagegen soll die Wirkung des Chlorophylls darin bestehen, daß es sich auf Kosten des in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoffs oxydirt, also als ein Reductionsmittel wirkt. Näheres über diesen für die Pflanzenphysiologie so äußerst wichtigen Gegenstand müssen weitere Untersuchungen feststellen.

Eine besondere Modification des Chlorophylls scheint das Blattgelb oder Xanthophyll (nicht mit dem von Kraus so genannten Bestandtheile des Chlorophylls zu verwechseln) zu sein; dasselbe findet sich in absterbenden Blättern an derselben Stelle, wo das Chlorophyll sich befand, und neben mehr oder weniger Chlorophyll; demselben ist es auch durch Unlöslichkeit in Wasser, Löslichkeit in Alkohol, Aether &c. ähnlich. Durch Einwirkung von Säuren wird dieser Farbstoff smaragdgrün, ein Verhalten, welches auch herbstlich gelb gefärbte Blätter beim Eintauchen in concentrirte Schwefelsäure zeigen.

Während viele Blätter im Abschluß der Vegetationsperiode diejenige gelbe Färbung annehmen, welche auf den Getreidefeldern die Reife der Saaten verkündet, werden andere schmutzig grün, andere roth, andere braun; häufig tritt keine dieser Färbungen einzeln hervor, das Laub wird vielmehr bunt schattirt in verschiedenen Farben. Diese Mannigfaltigkeiten lassen sich theils auf ursprünglich vorhanden gewesene Modificationen von Chlorophyll, theils auf die Gegenwart anderer Farbstoffe, auch wohl auf verschiedenartige Zersetzungseinwirkungen zurückführen. — Bemerkenswerth ist es, daß das Rothwerden der Blätter im Herbste hauptsächlich bei solchen Pflanzen stattfindet, deren Früchte sich durch eine gleiche Färbung auszeichnen. Nicht selten sind schon die frischen Blätter roth statt grün gefärbt; und ist diese Färbung, namentlich wo sie recht intensiv hervortritt, gewöhnlich ein Varietäts-Charakter, z. B. bei Atriplex hortensis var. ruberrima, bei manchen Begonien, bei Dracaena ferrea, der Blutbuche &c., jedoch kann sie auch der Species eigenthümlich sein; häufig beschränkt sie sich auf einzelne Theile des Blattes oder Stengels,

namentlich auf den Rand und die Umgebung der Gefäßbündel, und wechselt nach Witterungs- und Bodeneinflüssen, so daß sie unter Einflüssen, welche ein üppigeres Wachsthum hervorbringen, verschwindet, bei deprimirter Vegetation stärker zum Vorschein kommt. In vielen Fällen participiren an der rothen Färbung nicht die eigentlichen Chlorophyllkügelchen, indem sie nur von einem in dem Zellsafte gelösten Farbstoffe herrührt, während die Chlorophyllkügelchen innerhalb der mit solchem Safte gefüllten Zellen unter dem Mikroskope grün erscheinen; man findet jedoch auch den körnigen Inhalt der Zellen roth gefärbt. Man hat das rothe Pigment Erythrophyll genannt, kennt aber von seiner Entstehungsweise und seinen Eigenschaften noch viel zu wenig, um etwas Befriedigendes darüber aussagen zu können. Der in dem Zellsafte der Blätter und Früchte enthaltene rothe Farbstoff scheint in seiner Entstehung vom Chlorophyll ganz unabhängig zu sein; in Aether ist er unlöslich, leicht löslich aber in Wasser und Alkohol; beim Abdampfen seiner wässerigen Lösung wird er braun, indem sich humusartige Stoffe daraus bilden.

Wir müssen hier noch einmal im Allgemeinen der Farbenveränderung gedenken, welche überall an grüngefärbten Pflanzentheilen sich zeigt, sobald der Zellinhalt dem Bereiche der normalen Lebensvorgänge entzogen anderweitigen zersetzenden Einflüssen anheimfällt, wie sie durch parasitische Organismen, durch Zerreißung der Zellen, durch Frost oder zu hohe Temperatur, und mannigfaltige andere äußere oder innere Ursachen herbeigeführt werden. Für den Landwirth ist diese Farbenwandlung besonders wichtig als Maßstab zur Beurtheilung der Veränderungen, welche Gräser, Klee und andere zur Viehfütterung bestimmte Pflanzen beim Trocknen oder andern die Conservirung derselben bezweckenden Proceduren erleiden. Je günstiger die Bedingungen für ein beschleunigtes Austrocknen jener Pflanzen sind, um so besser conserviren sich sämmtliche Bestandtheile, unter diesen das Chlorophyll; und es läßt sich daher mit Recht die Güte des Heues, sofern sie von der Art der Gewinnung durch bloßes Trocknen abhängig ist, nach der Farbe beurtheilen. Auf das durch Selbsterhitzung dargestellte Braunheu hat dies keine Anwendung: die charakteristische Färbung solchen Heues ist hervorgebracht durch einen Zersetzungsproceß, an welchem die Atmosphärilien sich nicht betheiligten, und wobei sie also auch keinen Verlust an werthvollen löslichen Bestandtheilen der Blätter herbeiführen konnten.

Als das sicherste Mittel, bei grünen Pflanzentheilen, welche im getrockneten Zustande aufbewahrt werden sollen, das Chlorophyll möglichst unversehrt zu erhalten, bewährt sich meistens das Eintauchen derselben in siedendes Wasser und darauf folgendes möglichst beschleunigtes Trocknen bei nicht erhöhter Temperatur. Wie sehr das Chlorophyll der Siedehitze widersteht, wenn dieselbe rasch wirkt und dadurch zugleich das Eiweiß des Zellsaftes coagulirt wird, sehen wir an unsern grünen Gemüsepflanzen. Die dunkelgrüne Modification des Chlorophylls in einigen derselben, z. B. dem Grünkohl, dem Spinat, wird im Magen und Darmkanal so wenig verändert, daß sie in die Excremente mit übergeht und deren Färbung bedingt.

In den im Dunkeln wachsenden (etiolirten) Pflanzen bildet sich ein gelber Farbstoff, der in seinem Vorkommen ꝛc. große Aehnlichkeit mit dem Chlorophyll hat; er löst sich in Alkohol und Aether, die Lösung wird durch Salzsäure oder Schwefelsäure erst grün, dann blau gefärbt. Man hat diesem Farbstoffe den Namen Etiolin gegeben.

§. 243. Die Farbstoffe der Blüthen sind ebenfalls noch wenig bekannt. In den Zellen der Blüthenorgane finden sich die Pigmente theils im Zellsafte gelöst, theils auf dem körnigen Zellinhalte abgelagert; gewisse Farbeneffecte werden weniger durch entsprechende Pigmente als durch Organisationsverhältnisse hervorgebracht, z. B. die weiße Färbung sehr gewöhnlich durch an und für sich farblose, aber lufterfüllte Zellen; ein und dasselbe Pigment kann je nach seiner Reichlichkeit oder nach den Zellsäften, worin es sich befindet, namentlich auch nach der Combination mit anderen Farben, ob z. B. Zellschichten mit andern Farben darunter oder darüber liegen, sehr verschiedene Effecte bedingen. Es ist wohl nicht zu bezweifeln, daß gewisse Blüthenfarbstoffe bei der Entwickelung ursprünglich innerhalb der Blüthenknospe grün gefärbter Organe aus einer chemischen Metamorphose des Chlorophylls hervorgehen; völlig ungerechtfertigt ist es aber, dies auf alle Blüthenfarben auszudehnen und die Entstehung der einen aus Oxydations-, der anderen aus Desoxydationsvorgängen oder aus abwechselnder Aufnahme und Verlust der Elemente des Wassers herzuleiten. Wenn man die Blüthenfarbstoffe nach gewissen allgemeinen unterscheidenden Merkmalen classificiren wollte, so würde dazu die Art der Färbung, also etwa eine Eintheilung in gelbe, blaue und rothe Farben nicht geeignet sein, da gleiche Färbung von Stoffen, welche ihrer chemischen Natur nach weit auseinander liegen, herrühren kann, und umgekehrt ein und derselbe Stoff durch geringe Modification in seiner Zusammensetzung die Farbe wechselt. Man findet die Blüthenfarben bald an unlösliche körnige Ablagerungen gebunden, bald im Zellsafte gelöst; einige sind durch Löslichkeit in Alkohol und Aether ausgezeichnet, andere lösen sich in diesen Flüssigkeiten nicht, wohl aber in Wasser und wässerigem Weingeist. Der zur letzteren Kategorie gehörige Farbstoff gewisser blauer Blumen, Cyanin genannt, wird durch Säuren roth, durch Alkalien grün gefärbt; die saure Lösung entfärbt sich mit Zink in Berührung, färbt sich aber wieder bei Luftzutritt. In den Blüthenblättern der gelben Narcissen ist ein in Aether löslicher krystallisirbarer und sublimirbarer gelber Farbstoff enthalten. Die Farbstoffe anderer gelber Blumenblätter sind theils löslich, theils unlöslich in Wasser; das in Alkohol lösliche, in Wasser unlösliche Xanthin wird durch Säuren blau gefärbt. Die Petala von Papaver Rhoeas geben mit Kalkwasser oder einer Lösung von kohlensaurem Natrium ausgezogen eine rothe Flüssigkeit, welche durch Aetzkali grün, durch Salzsäure hellroth gefärbt wird. Der rothe Farbstoff der Rosen färbt sich mit Säuren dunkelroth, mit Alkalien grün.

Mit dem Verschwinden des Chlorophylls hört bei allen Blüthenorganen die Abscheidung von Sauerstoffgas am Tage auf; sie geben alsdann bei Tage sowohl wie bei Nacht Kohlensäure an die Luft ab.

Als Beispiele besonderer Blüthenfarbstoffe sind hier noch zu erwähnen die im Safflor und im Safran vorkommenden, welche wegen ihrer technischen Benutzung als Färbungsmaterialien etwas genauer untersucht sind. — Der Safflor, ein schönes aber wenig dauerhaftes Färbematerial, besteht aus den kaum aufgebrochenen Blüthen von Carthamus tinctorius, einer aus Aegypten stammenden, in Ostindien und Südeuropa, versuchsweise auch bei uns cultivirten Pflanze. Es ist darin ein rother und ein gelber Farbstoff enthalten. Das Safflorgelb, $C_{12} H_{16} O_8$, wird dargestellt durch Extraction der Blüthen mit Wasser, Zusatz überschüssiger Bleizuckerlösung zu dem mit Essigsäure schwach angesäuerten Auszuge, Fällung der von dem Bleiniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit mit Ammoniak, wodurch eine Verbindung von Safflorgelb mit Bleioxyd niedergeschlagen wird, und Zersetzung dieser Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure. Die wässerige Lösung dieses gelben Farbstoffes bräunt sich alsbald an der Luft. — Das Safflorroth, Carthamin, $C_{14} H_{16} O_7$, ist der beim Färben mit Safflor (zur Erzeugung eines schönen Rosenroths auf Baumwolle und Seide) in Betracht kommende Farbstoff, dessen Menge in dem Safflor nur 0,5 Procent beträgt, während diejenige des gelben Farbstoffes viel bedeutender ist. Es ist in dem mit kohlensaurem Natrium bereiteten Extracte des zuvor mit Wasser erschöpften Safflors enthalten. Gereinigte Baumwolle nimmt daraus den Farbstoff auf, nachdem die Lösung mit Essigsäure neutralisirt war. Aus der auf diese Weise gefärbten Baumwolle zieht man das Carthamin wieder mit Soda aus, und fällt es dann mit Citronensäure. Der Niederschlag ist amorph, schleimig und schön carmoisinroth gefärbt, getrocknet bekommt er ein kolibriglänzendes Ansehen. In Wasser ist der Farbstoff wenig, leichter in heißem Alkohol löslich; namentlich die alkalischen Lösungen sind sehr zur Veränderung am Lichte und durch Oxydation geneigt. — Der Safran besteht aus den getrockneten Narben von Crocus sativus. Er enthält außer einem gelben ätherischen Oele und einigen anderen Stoffen den Polychroit, einen rothen Farbstoff, welcher in Alkohol leicht, in Aether schwer löslich, gegen Lichteinwirkung ziemlich beständig ist, von concentrirter Schwefelsäure blau, von Salpetersäure grün gefärbt wird. Seinen Namen hat er davon, daß diese Färbungen bald in andere übergehen.

§. 244. Die Krappfarbstoffe. Unter Krapp versteht man die Wurzel der Färberröthe (Röthe), d. i. einiger Arten von Rubia, besonders R. tinctorum, zu der, nach dieser Gattung benannten, Pflanzenfamilie der Rubiaceen gehörig. Er ist in vielen Ländern Gegenstand einer sehr sorgfältig betriebenen und unter entsprechenden günstigen klimatischen und Bodenverhältnissen gewinnbringenden Cultur, welche besonders im südlichen Frankreich, im Elsaß, in Belgien, Holland, Rheinbaiern und selbst im nördlichen Deutschland betrieben wird. Von der im Mittelalter für ihn gebräuchlichen Bezeichnung verantia oder varantia rührt der französische Name Garance her und darnach ist wieder das Präparat Garancin benannt. Alizarin, der ursprünglich levantische Name für die Pflanze, bezeichnet jetzt die von dort ungemahlen im

Handel vorkommende Wurzel. Nach den über die Cultur gemachten Erfahrungen scheint der Kalkgehalt des Bodens von besonderem Einfluß auf die Güte des Krapps, d. h. auf seinen Gehalt an rothem Farbstoff zu sein; außerdem muß der Boden tiefgrundig, kräftig und trocken sein, um einen befriedigenden Ertrag zu geben und die Einerntung der Wurzel zu erleichtern. Der im Herbste vorher tief und locker bearbeitete Boden wird im Frühjahr mit bewurzelten Stecklingen reihenweis bepflanzt, so daß die Pflanzen dicht neben einander zu stehen kommen und die Reihen 8 Zoll von einander abstehen; während des Sommers findet ein sorgfältiges Behacken des Bodens in den Reihen und etwa Mitte Juli das sogenannte Strecken, d. i. ein Zurückbiegen der schräg gelegten Pflanzen, Niederdrücken und Behäufeln derselben, statt. Die Röthe kann schon nach Ablauf des ersten Sommers im Herbste (Herbströthe) oder im darauf folgenden Frühjahr (Frühjahrsröthe) nach Abnahme der Keimpflanzen herausgenommen werden; das so gewonnene vorzugsweise „Röthe" genannte Produkt giebt eine geringere und minder werthvolle Ausbeute an Wurzeln. Oder die Pflanzen bleiben noch einen zweiten Sommer in der Erde, wo sie dann keiner Pflege bedürfen und einen die verlängerte Bodennutzung durch Menge und Güte reichlich bezahlenden größeren Ertrag geben; die Wurzeln dieser zwei- und mehrjährigen Pflanzen sind der eigentliche „Krapp". Die Einerntung geschieht bei trockner Herbstwitterung und wird dabei auf die möglichst vollständige Gewinnung und Reinigung der Wurzeln Bedacht genommen; es folgt unmittelbar darauf das Trocknen, was in nördlichen Gegenden durch einen besonderen Darrungsproceß mittelst künstlicher Wärme geschieht. Durch Klopfen wird die getrocknete Wurzel von gehaltlosen Fasern und adhärirender Erde befreit; zuletzt wird sie in besonderen Mühlen zerkleinert und in dieser Form in den Handel gebracht. Der Werth der vielerlei verschiedenen im Handel vorkommenden Sorten ist nicht nur von der Oertlichkeit, Cultur und Bodenbeschaffenheit, sondern auch von der Zubereitungs- und Aufbewahrungsweise wesentlich abhängig. — Köchlin fand in frischer elsässer Krappwurzel 22 Proc. feste Substanz, wovon 17 auf den farbstoffreicheren fleischigen und 5 auf den inneren holzigen Theil der Wurzel kommen. Den Aschengehalt fand man in verschiedenen Krappsorten zwischen 5 bis 10 Procent der trockenen Substanz. In den Zellen des noch frischen Rindenparenchyms der Wurzel befindet sich eine gelbliche klare Flüssigkeit, welche sich erst beim Absterben der Zellen und durch Zutritt von Sauerstoff röthet, indem das ursprünglich farblose Chromogen erst durch Oxydation zu Farbstoff wird. Der aus dem Parenchym abgepreßte Saft wird durch Zusatz von Ammoniak purpurfarbig, durch Schwefelsäure roth; beim Verdünnen der Schwefelsäurelösung mit Wasser schlägt sich der Farbstoff nieder. — Außer der schon früher erwähnten Ruberythrinsäure findet sich im Krapp noch die Rubichlorsäure (Chlorogenin), $C_{14} H_4 O_9$, welche außer im Krapp auch im Kraut der Krapppflanze und im Waldmeister (Asperula odorata) aufgefunden ist, und vielleicht auch in anderen Pflanzen der Rubiaceenfamilie enthalten ist. Die Darstellung geschieht, indem man die

von dem ruberythrinsauren Blei abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniak versetzt, wodurch ein Niederschlag von Zucker, Bleioxyd und rubichlorsaurem Blei entsteht; derselbe wird mit Wasser ausgewaschen, in Alkohol angerührt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt: der freigewordene Zucker bleibt beim Schwefelblei, die Rubichlorsäure löst sich im Alkohol. Sie ist farblos, löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Beim Erwärmen mit Salzsäure wird sie erst blau, dann grün, worauf sich das dunkelgrüne, in Alkalien mit blutrother Farbe lösliche und nach dieser doppelten Färbung benannte Chlorrubin, $C_{12} H_7 O_3$, absetzt, während sich zugleich der Geruch nach Ameisensäure entwickelt.

Außerdem enthält der Krapp noch andere gefärbte Verbindungen, welche aber, wie man wenigstens gewöhnlich annimmt, bei der Färberei keine Rolle spielen. Dahin gehört das in glänzenden gelben, grünlich schimmernden Tafeln oder Nadeln krystallisirende Rubiacin, das zur Zersetzung geneigte gelbe Xanthin und harzige Substanzen. Einen besonderen Bitterstoff im Krapp hat man Rubian und ein eigenthümliches Ferment Erythrozym genannt.

Unter Garancin versteht man ein durch Behandlung von Färberröthe mit Schwefelsäure dargestelltes Präparat, dessen Färbungsvermögen dasjenige des Krapps übertrifft.

Es muß hier noch ein besonderes Verhalten der Krappfarbstoffe im thierischen Körper erwähnt werden: füttert man nämlich Thiere mit Färberröthe, so werden die Farbstoffe in den Knochen abgelagert, so daß diese eine röthliche Färbung annehmen, welche, indem man die Fütterung periodisch wiederholt, in deutlichen Schichtungen auftritt, nach dem Aufhören der Fütterung aber nach und nach verschwindet.

§. 245. Luteolin, $C_{20} H_{14} O_8$, ist der gelbe Farbstoff im Wau, Reseda luteola, einer im südlichen und mittleren Europa vielverbreitet wildwachsenden und als Farbmaterial seit der allgemeineren Anwendung des Quercitronfarbstoffes minder häufig cultivirten Pflanze, welche schon im Alterthum zum Gelbfärben diente. Der Farbstoff ist in allen Theilen der Pflanze, besonders in den Blüthenspitzen und Fruchttheilen enthalten. Aus der Abkochung des Wau setzen sich beim Erkalten grünlichgelbe Flocken ab, welche neben allerlei andern Substanzen Luteolin einschließen, während ein großer Theil desselben gelöst bleibt. Man behandelt die Lösung mit Bleihydroxyd, zersetzt die Bleiverbindung mit überschüssigem Schwefelwasserstoff, kocht das gebildete Schwefelblei mit wenig Wasser aus und filtrirt, woraus sich beim Erkalten das Luteolin in weißlichgelben krystallinischen Flittern ausscheidet. In Alkohol und Aether ist es leichter löslich als in Wasser; die Lösung reagirt sauer. Beim Erhitzen sublimirt es in gelben Nadeln. Mit Alkalien giebt es schön goldgelbe Lösungen, welche an der Luft grün werden. Die wässerige Lösung giebt mit Alaun versetzt einen schwachgelben, mit Zinnchlorür, desgleichen mit essigsaurem Blei einen intensiv gelbgefärbten, mit Kupferoxydsalzen einen grünlich gelben, mit Eisenoxydsalzen einen grünlich braunen Niederschlag.

Aehnliche, aber minder schöne und dauerhafte gelbe Farbstoffe sind

in Serratula tinctoria, Genista tinctoria und Datisca cannabina enthalten.

§. 246. Die Flechtenfarbstoffe. Bereits früher wurde einiger Flechtenfarbstoffe mit besonderer Beziehung auf das Orcin gedacht. Letzteres ist ein allgemeines Zersetzungsprodukt der die Orseille, das Persio (Coudbear) und das Lackmus liefernden ursprünglich farblosen Pflanzenstoffe, welche in einer großen Zahl sogenannter Laubflechten enthalten sind. Diese als Chromogene dienenden näheren Bestandtheile der Flechten sind Säuren, ausgezeichnet durch die eigenthümliche Art von Spaltung, welche sie beim Kochen der wässerigen oder alkoholischen oder barythaltigen Lösung erfahren, und von denen bereits bei der Orsellinsäure (§. 201) und beim Orcin (§. 193) die Rede war. Die Bereitung der Orseille geschieht, indem man die gemahlenen und mit ammoniakhaltigem Wasser (gefaultem Urin 2c.) angerührten Flechten an einem warmen Orte mehrere Wochen lang sich selbst überläßt, damit sie einen Fäulnißproceß durchmachen, wobei man noch Kalk zusetzt und die Masse durch wiederholtes Umrühren der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs preisgiebt. Das fertige breiförmige Fabrikat wird in Fässer verpackt und während der Aufbewahrung von Zeit zu Zeit mit frischem Urin befeuchtet. Der Werth desselben ist, wenn bei der Bearbeitung fehlerhafte, den Farbstoff geradezu zersetzende Einflüsse abgehalten waren, hauptsächlich von dem ursprünglichen Chromogengehalte der Flechten abhängig. Die daran reicheren überseeisch (von den canarischen Inseln, den Azoren, Corsica, Sardinien) bezogenen Flechten sind viel gehaltvoller als die einheimischen, und liefern die eigentliche Orseille, während das unter dem Namen Persio oder Coudbear als trockene Masse in den Handel kommende Fabrikat aus minder farbstoffhaltigen einheimischen Flechten dargestellt wird.

Der als Reagens zur Erkennung freier Säuren und Alkalien wichtige Lackmusfarbstoff ist, obschon aus denselben Materialien dargestellt, von dem Hauptbestandtheile der Orseille wesentlich verschieden. Hauptsächlich wird zur Darstellung des Lackmus die Lecanora tartarea benutzt. Die Flechten werden mit wässerigem Ammoniak oder faulem Urin übergossen, unter Zusatz von Potasche und Kalk der Gährung überlassen, dann wird die blaue Flüssigkeit, mit Kreide und Gyps verdickt, in Würfelform gebracht und getrocknet. Die eigentliche Farbe des Lackmus ist roth, die Blaufärbung desselben durch Alkalien also dadurch bedingt, daß es sich mit diesen verbindet, während die Rothfärbung nur aus der Neutralisation des Alkalis mit einer Säure zu erklären ist. Das Lackmus enhält vier besondere Pigmente, von welchen nur eins stickstoffhaltig ist; dieselben sind: Erythrolitmin, $C_{14} H_{26} O_7$, Azolitmin, $C_7 H_9 NO_4$, Spaniolitmin, $C_7 H_6 O_6$ und Erythroleïn, $C_7 H_{12} O$; der zuerst genannte Körper bildet den Hauptbestandtheil. Das käufliche Lackmus bildet trockene würfelige Stücken und enthält außer den Farbstoffen Kreide, Gyps, Thonerde und Kieselerde beigemengt. Um den Farbstoff daraus als Reagens zu benutzen, bereitet man einen wässerigen Auszug, welcher entweder als solcher, als Lackmustinctur, in Anwendung

kommt, oder mittelst Papier, welches damit gefärbt ist. Die Bereitung dieses Lackmuspapiers geschieht gewöhnlich, indem man feines Filtrirpapier mit Lackmustinctur tränkt und trocknen läßt, und dies allenfalls noch ein zweites Mal oder selbst öfter wiederholt, bis das Papier hinreichend stark gefärbt erscheint, um den durch eine Säure hervorgebrachten Farbenwechsel deutlich davon unterscheiden zu können. Ein weit empfindlicheres Lackmuspapier erhält man jedoch, wenn man geleimtes Papier anwendet, da bei solchem die aufgepinselte Tinctur einen dünnen Ueberzug des Pigmentes zurückläßt, dessen Menge bei gleich deutlicher Färbung weit weniger als bei Anwendung ungeleimten Papiers beträgt, und daher einer entsprechend geringern Menge Säure resp. Alkalis bedarf, um die andere Färbung anzunehmen. Am besten bereitet man sich ein solches Papier selbst durch Leimen schwedischen Filtrirpapiers. Neben der zur Erkennung freier Säure dienenden ursprünglich blauen Lackmustinctur oder dem mit derselben tingirten Papier gebraucht man als Erkennungsmittel für freies Alkali eine Tinctur, welcher durch Zusatz einer geringen Menge Oxalsäure eine schwach rothe Färbung gegeben ist.

§. 247. Aloïn, $C_{17} H_{18} O_7$, ist in den verschiedenen Aloë-Sorten, d. i. dem eingedickten Saft verschiedener Aloë-Arten Arabiens, vom Cap der guten Hoffnung, Jamaika rc. enthalten, und bildet den wesentlichsten purgirend wirkenden Bestandtheil dieses bekannten Arzneimittels. Schwefelgelbe, prismatische Krystalle von erst süßlichem, hinterdrein intensiv bitterm Geschmack, die in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich sind und in der Wärme zu einer harzartigen Masse schmelzen. Mit Salpetersäure behandelt giebt es Chrysamminsäure.

Das Chrysorhamnin, $C_{23} H_{22} O_{11}$, findet sich neben Rhamnin in den Beeren verschiedener Rhamnus-Arten, läßt sich daraus durch Aether ausziehen und aus dieser Lösung in goldgelben glänzenden Nadeln darstellen. — Aus den unreifen Beeren von Rhamnus cathartica gewinnt man durch Gährung, Auspressen und Abdampfen mit Zusatz von etwas Alaun und Potasche die unter dem Namen Saftgrün bekannte Wasserfarbe, welche durch Säuren roth, durch Alkalien gelb gefärbt wird.

Unter Orlean, dem bekannten Butterfärbemittel, versteht man ein röthlichgelbes Farbstoffmaterial, welches aus dem die Samen des südamerikanischen Baumes Bixa orellana umgebenden Fruchtfleische dargestellt wird. Man unterscheidet darin zwei Farbstoffe, das Bixin und das Orellin, von denen der erstere der wichtigste ist. Ein ähnlicher, aber davon verschiedener Farbstoff ist in dem Fruchtfleische der Spargelfrüchte nachgewiesen.

Das Scoparin, $C_{21} H_{22} O_{10}$, ist der die harntreibenden Wirkungen des Besenpfriemkrautes (Spartium scoparium) bedingende gelb gefärbte krystallisirbare Bestandtheil dieser bei uns viel verbreiteten wildwachsenden Pflanze, während die narkotischen Wirkungen derselben Pflanze von dem das Scoparin begleitenden alkaloïdischen Sparteïn herrühren.

Morindin heißt ein gelber krystallisirbarer, in Wasser und Alkohol leicht löslicher, mit Alkalien sich orangeroth färbender Stoff in der Wurzel der ostindischen Morinda citrifolia, welcher vielleicht mit der Ruberythrin-

säure identisch ist, ebenso wie das durch Sublimation daraus dargestellte Morindon mit Alizarin.

Porrissäure (Euxanthinsäure), $C_{19} H_{16} O_{10}$, eine bittersüßlich schmeckende, in glänzenden gelben Nadeln krystallisirende Verbindung, welche den färbenden Bestandtheil des als Pigment benutzten und aus Ostindien nach Europa kommenden Purree ausmacht, welches hauptsächlich aus dem Magnesiumsalze dieser Säure besteht. Die Säure bildet gelbe glänzende Prismen, die schwer in kaltem Wasser, leicht aber in Alkohol und Aether löslich sind.

Das als Malerfarbe dienende Gummigutt enthält als Hauptbestandtheil Gambogiasäure, $C_{20} H_{24} O_4$, eine harzige, kirschrothe Masse, die sich zu einem gelben Pulver zerreiben läßt und mit Basen gelbe amorphe Verbindungen giebt.

Curcumin, $C_{10} H_{10} O_3$, ist der Farbstoff aus der Wurzel von Curcuma longa, aus welcher er durch siedendes Benzol ausgezogen werden kann. Es bildet orangegelbe Prismen, die bei 165° schmelzen, in Wasser fast nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. In Alkalien und kohlensauren Alkalien löst es sich mit rothbrauner Farbe. Wegen dieses Verhaltens dient es als Reagens, hat aber als solches eine noch viel größere Bedeutung gewonnen, um sehr kleine Mengen von Borsäure zu erkennen: taucht man mit Curcuma gefärbtes Papier in eine Flüssigkeit, welche Borsäure gelöst enthält, so färbt sich dasselbe beim Trocknen, selbst wenn freie Salzsäure zugegen war, orangeroth. In einem Mineralwasser z. B. kann man auf diese Weise die Gegenwart von Borsäure nachweisen, indem man das Wasser nach Zusatz von etwas kohlensaurem Alkali durch Eindampfen concentrirt, darauf mit Salzsäure übersättigt, Curcumapapier eintaucht, welches dann, wenn Borsäure zugegen war, nach dem Trocknen roth erscheint.

Das Gentianin, $C_{14} H_{10} O_5$, findet sich in der Wurzel der Gentiana lutea, und bildet feine hellgelbe Prismen, die sich mit intensiv gelber Farbe in Alkalien lösen. Der bittere Geschmack der Gentianwurzeln rührt nicht von diesem Stoffe, sondern von dem Gentiopikrin, $C_{20} H_{30} O_{12}$, einem Glykosid, her.

Die Farbe der gelben Rüben, Daucus Carota, rührt von dem in den Zellen in mikroskopischen Krystallen abgelagerten Carotin, $C_{18} H_{24} O$, her; dasselbe bildet kleine würfelförmige Krystalle, die in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich sind.

§. 248. Das Hämatoxylin, $C_{16} H_{14} O_6$, bietet ein Beispiel eines Chromogens, also eines an und für sich farblosen, oder wenig gefärbten, durch Oxydation in eine gefärbte Verbindung übergehenden organischen Stoffes dar. Es ist im Campecheholz oder Blauholz (von Haematoxylum Campechianum) und dem im Handel vorkommenden Extracte dieses Holzes enthalten. Dieses Holz und sein Extract dienen in Verbindung mit gerbstoffhaltigen Materialien und Eisensalzen zum Schwarzfärben. Aus dem Blauholze oder dessen Extract wird das Hämatoxylin dargestellt durch Digeriren mit Aether; nachdem aus der so gewonnenen Lösung der Aether abdestillirt ist, versetzt man den Rückstand

mit Wasser, und bringt dieses Gemisch unter die Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure; die beim Verdunsten des Wassers sich bildenden Krystalle des Hämatoxylins werden mit wenig kaltem Wasser abgewaschen und zwischen Fließpapier gepreßt. Sie sind um so farbloser, je reiner sie sind, zeichnen sich aus durch süßlichen Geschmack, lösen sich wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser. Durch Berührung mit bloßem Sauerstoff erleidet das Hämatoxylin weder in fester Form noch in wässeriger Lösung eine Veränderung; ebenso auch nicht durch Alkalien bei Abschluß des Sauerstoffs; wirken aber Alkalien und Sauerstoff zusammen auf dasselbe, so verwandelt es sich in Hämateïn, $C_{16} H_{10} O_5$, welches mit Basen theils rothe, theils violette, theils blaue Verbindungen bildet. Das Hämateïn-Ammoniak bildet dunkelviolette Krystalle, aus deren Lösung Essigsäure das Hämateïn als braunen voluminösen Niederschlag fällt. Durch die Geneigtheit des Hämatoxylins, bei Gegenwart der kleinsten Mengen eines Alkalis sich in Hämateïn zu verwandeln, und durch die intensive Färbung der so entstehenden Verbindungen, ist es ein ausgezeichnetes Reagens zur Entdeckung freien Alkalis, namentlich in der Luft, wo die Gegenwart kleinster durch kein anderes Mittel nachzuweisender Mengen von Ammoniak sich sofort verräth, wenn die Luft mit Hämatoxylinlösung in Berührung kommt. Schulze empfiehlt daher die Benutzung des Hämatoxylins zu allen agronomischen Untersuchungen, wo Ammoniak erkannt werden soll, welches z. B. aus einer Erde oder einem Düngmaterial bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erwärmen oder nach Zusatz eines festen Alkalis abdunstet. Man löst zu dem Zwecke jedesmal einige Hämatoxylinkrystalle in destillirtem Wasser auf, tränkt mit dieser Lösung schwedisches Filtrirpapier und setzt das so befeuchtete Papier der zu prüfenden Luft aus; ist Ammoniak zugegen, so färbt es sich sogleich röthlich violett.

Dem Hämatoxylin ähnlich verhält sich das Brasilin, $C_{22} H_{20} O_7$, der Farbstoff im Brasilien- und Fernambukholz. Es bildet kleine rothgelbe Krystalle, die sich in Wasser und Alkohol mit rother Farbe lösen. Von Säuren wird es gelb gefärbt; wird seine Lösung mit Kali neutralisirt, so färbt sie sich roth, durch überschüssiges Kali wird diese Färbung in violett oder blau, durch Ammoniak in carminroth verändert.

Die aus Ostindien stammende Gummilackschildlaus, Coccus lacca, lebt dort auf verschiedenen Ficus-Arten, auf Croton lacciferum und andern sowohl baum- als strauchartigen Gewächsen, aus welchen an der Stelle, wo das weibliche Insekt seine Eier abgelegt hat, eine das Thier nach und nach ganz umhüllende dunkelroth gefärbte zellige Harzmasse ausquillt. Die abgekratzte Harzmasse und die mit derselben noch besetzten Zweige, im Handel unter dem Namen Stocklack vorkommend, enthalten einen durch Wasser daraus extrahirbaren Farbstoff, welcher minder rein abgeschieden Lack-Lack, von adhärirendem Harze größtentheils befreit Lackdye heißt. Das vom Farbstoff größtentheils befreite Harz heißt Körnerlack, das in Beuteln ausgeschmolzene und durch Austrocknen von Unreinigkeiten befreite Harz ist der bekannte Schellack.

Der Purpur der Alten rührte von Seemuscheln (Arten der

Gattungen Murex und Purpura) des mittelländischen Meeres, besonders der Ostküste, her. Diese Schnecken besitzen in der Decke der Athemhöhle eine Drüse mit ein paar Tropfen einer eiterähnlichen Substanz, welche auf Leinwand oder Baumwolle gestrichen unter Entwickelung eines widerlichen Geruches erst grünlich, dann purpurfarbig wird und nun auf den Fasern des Zeuges befestigt ist. Durch Waschen mit Seife tritt die Farbe reiner und feuriger hervor. Dieser Farbstoff ist vielleicht identisch mit Murexid.

Das Sandelholz (von Pterocarpus santalinus) enthält einen durch Alkohol extrahirbaren Farbstoff, Santalin oder Santalsäure, $C_{15} H_{14} O_5$, schön rothe kleine Krystalle, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich sind und von Alkalien mit violetter Farbe gelöst werden.

§. 249. Endlich mögen noch verschiedene andere Pflanzenstoffe unbekannter Constitution hier ihre Stelle finden.

Athamantin, $C_{24} H_{30} O_7$, findet sich in der Wurzel von Athamantha oreoselinum, und bildet in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Krystalle; giebt mit schwefliger Säure und Salzsäure krystallinische Verbindungen. Die letztere Verbindung zerfällt beim Erhitzen in Baldriansäure, Salzsäure und Oreoselon, $C_{14} H_{10} O_3$, welches durch Kochen mit salzsäurehaltigem Wasser in Oreoselin, $C_{14} H_{12} O_4$, übergeht. Letzteres bildet sich auch neben Angelicasäure beim Kochen von Peucedanin mit alkoholischem Kali. Das Peucedanin, $C_{12} H_{12} O_3$, ist in der Wurzel von Peucedanum officinale und Imperatoria ostruthium enthalten; farblose, stark glänzende Prismen, die bei 75° schmelzen und in Wasser nicht, in Alkohol und Aether dagegen leicht löslich sind.

In den Kokkelskörnern (den Früchten von Anaminta Cocculus) findet sich ein höchst giftiger Stoff, das Pikrotoxin, $C_{12} H_{14} O_5$. Man erhält es durch Ausziehen des alkoholischen Extractes der Kokkelskörner mit Wasser, Fällen mit Bleizucker und Zersetzung des erhaltenen Niederschlages mittelst Schwefelwasserstoff. Es bildet farb- und geruchlose Nadeln von äußerst bitterm Geschmack, die in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leichter löslich sind. Seine Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links und reducirt alkalische Kupferlösung. Beim Kochen mit Salpetersäure wird es zu Oxalsäure reducirt. Es wirkt schon in geringen Dosen sehr giftig.

Das Antiarin, $C_{14} H_{20} O_5$, ist der höchst giftige Bestandtheil des javanischen Upasgiftes, welches aus dem Milchsafte von Antiaris toxicaria bereitet wird; krystallisirt in farblosen, in Wasser und Alkohol schwer löslichen Blättchen. Besonders giftig wirkt es, wenn es direct mit dem Blute in Berührung kommt; so tödteten 6 Milligramm unter die Haut gespritzt ein Kaninchen.

Das Quassiin, $C_{10} H_{12} O_3$, ist der bittere Bestandtheil in dem bekannten Quassiaholze, von Quassia amara und excelsa in Südamerika herstammend; feine Krystallblättchen von höchst bitterem Geschmack, in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich.

Santonin, $C_{15} H_{18} O_3$, der wirksame Bestandtheil des Wurmsamens, d. i. den unaufgebrochenen Blüthenknospen von Artemisia santonica, bildet glänzende farblose Prismen von schwach bitterem Geschmack, die in Wasser kaum, in heißem Alkohol leicht löslich sind, bei 170° schmelzen und beim Erkalten krystallinisch erstarren. Im Sonnenlichte färben sich die Krystalle gelb. In großen Dosen wirkt es giftig, in kleinen Dosen bewirkt es Gelbsehen.

Vierte Gruppe.

Aetherische Oele und Kampher.

§. 250. Das mehr oder minder deutliche Hervortreten eigenthümlicher aromatischer, penetranter oder scharfer Gerüche bei den meisten Blüthen und gar häufig in anderen Pflanzentheilen läßt die Gegenwart und Mannigfaltigkeit organischer Stoffe vermuthen, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Vermöge dieser ihrer flüchtigen Beschaffenheit lassen sie sich von den Pflanzentheilen, worin sie vorkommen, durch Destillation trennen, und erscheinen im isolirten Zustande entweder als Flüssigkeiten von öliger Consistenz, schwerlöslich in Wasser und von diesem durch stärkeres Lichtbrechungsvermögen ausgezeichnet, oder in fester krystallinischer Form. Die flüssigen Stoffe dieser Art heißen ätherische Oele, die festen Kampher. Sehr häufig kommen beiderlei Stoffe auf ähnliche Weise gemeinschaftlich vor und außerdem auch meistens gemengt mit Harzen. In manchen Pflanzen, z. B. in den zur Familie der Coniferen (Nadelhölzer) gehörigen, demnächst auch den Terebinthaceen, Aurantiaceen, Rutaceen, in vielen Labiaten und Umbelliferen 2c., sind sie so reich vertreten, daß alle Organe davon enthalten und stark danach riechen, während anderwärts ihr Vorkommen auf minutiöse, kaum erkennbare Quantitäten beschränkt ist, oder überhaupt nicht mehr nachgewiesen werden kann.

Die Intensität des Geruchs einer Pflanze giebt durchaus keinen Maßstab für die Menge des darin vorhandenen ätherischen Oeles, da sie theils von der Natur des betreffenden Oeles, theils von der Art der Ablagerung abhängig ist. Wenn manche durch Wohlgeruch ausgezeichnete Blüthen nur zu gewissen Tageszeiten duften, so erklärt sich dies entweder daraus, daß sich alsdann die das ätherische Oel einschließenden Behälter öffnen, oder daß dasselbe unter dem Einflusse der veränderten Lichteinwirkung eine Modification in seinen chemischen Eigenschaften erleidet, wobei vielleicht ein eintretender Oxydationsproceß das zunächst Bedingende ist. — Als Ansammlungsherde für größere oder kleinere Mengen ätherischer Oele können die verschiedensten Pflanzenorgane dienen; und zwar findet es sich entweder in besonderen kugeligen Behältern, z. B. in den

Schalen der Früchte von Citronen, Apfelsinen, überhaupt der Citrus-Arten; oder in länglichen Zellgewebslücken, z. B. in den sogenannten Striemen des Kümmels und anderer Doldengewächs-Samen; oder in gefäßartigen Intercellularräumen, welche die ganze Pflanze durchsetzen, wie dies bei den Coniferen der Fall ist; oder ferner mitten zwischen parenchymatischem Zellgewebe in einzelnen damit angefüllten Zellen; oder als vereinzelte Oeltröpfchen in wässerigem Zellinhalte; auch wohl in dem Zellsafte oder in dem fettig-öligen Inhalte der Zellen gelöst. Durch Zerreißung der Behälter, welche ätherisches Oel führen, kann dasselbe sich nebst den begleitenden harzigen Substanzen in das umgebende Zellgewebe und nach außen ergießen. Eine solche krankhafte Infiltration ursprünglich saftführender Zellen mit dem Inhalte jener Behälter und ein Ergießen des ätherisch-öligen Gemisches nach außen findet nicht selten bei den Coniferen statt: es ist hierdurch der Harzfluß und die Entstehung des kienigen Holzes bedingt. — Ueber die Bedeutung der ätherischen Oele für den Lebensproceß der Pflanze können wir eben so wenig wie über die Art ihrer Entstehung etwas Befriedigendes aussagen. Man hat sie geradezu für Secretionsprodukte erklärt, also Stoffe, denen keine weitere Function obliegt, deren sich also der pflanzliche Organismus nur entledige, indem er sie in geeigneten Behältern ablagert oder sie abdunsten läßt. Diese Auffassung kann höchstens auf den Werth einer Hypothese Anspruch machen, und würde auch als solche durchaus nicht generalisirt werden, d. h. weder auf alle ätherischen Oele, noch auf jede Art von Vorkommen derselben Anwendung finden dürfen. Es ist vielmehr wahrscheinlich, daß sie in vielen Fällen eine den vitalen chemischen Vorgängen in der Pflanze unmittelbar dienende Function zu erfüllen haben. Diejenigen, welche den Sauerstoff ozonisiren, können die Uebertragung desselben auf andere Bestandtheile des Zelleninhaltes vermitteln; andere mögen als Regulatoren eines bestimmten Typus der Säftemischung in den Pflanzen dienen, oder wenigstens wesentlich dazu beitragen, daß fremdartige zersetzende Einflüsse fern gehalten werden, gleichwie dies z. B. in gährenden Flüssigkeitsgemischen durch Stoffe dieser Art geschieht. — Was man im Allgemeinen von jedem besonderen Pflanzenstoffe sagen kann in Bezug auf den Wechsel seiner Menge oder auch seiner modificirten Beschaffenheit je nach dem Entwickelungsstadium der Pflanze und nach der Verschiedenheit der klimatischen Einwirkungen des Bodens, Düngers 2c., das gilt auch von den ätherischen Oelen: der Grad der Reife, der Standort und verwandte Bedingungen sind daher für den besonderen Werth einer Pflanze, überall wo derselbe von ätherisch-öligen Bestandtheilen abhängig ist, wesentlich entscheidend. — Es darf hier nicht unerwähnt bleiben, daß auch der thierische Körper, wenngleich in viel untergeordneterer Weise, ähnliche Verbindungen erzeugt, wovon das Cantharidin der spanischen Fliegen ein allgemein bekanntes Beispiel darbietet.

§. 251. Die Darstellung der ätherischen Oele beruht vorzugsweise auf ihrer Abscheidung aus den sie enthaltenden und vorher gehörig zerkleinerten Pflanzentheilen oder pflanzlichen Stoffgemischen durch

Destillation mit Wasser. Vermöge der nach Maßgabe der Tension der Dämpfe des ätherischen Oeles bei der Temperatur des kochenden Wassers stattfindenden Verdunstung desselben in den aus dem siedenden Wasser entweichenden Wasserdämpfen findet ein Ueberdestilliren mit dem Wasser auch bei solchen Oelen statt, deren Siedepunkt beträchtlich über 100° liegt. In dem Destillate schwimmt das ätherische Oel auf dem Wasser und wird von demselben abgenommen, befindet sich auch theilweise oder, wenn es sparsam vorhanden war, gänzlich darin gelöst. Im letzten Falle muß das damit geschwängerte Wasser zur Destillation über neue Portionen des Materials verwendet werden, bis sich in dem Destillate Oel von dem Wasser sondert. Schichtet man Pflanzentheile, welche ein flüchtiges Oel enthalten, mit Baumwolle, welche von einem geruchlosen fetten Oele durchtränkt ist, so nimmt letzteres das ätherische Oel auf, und dient dann entweder unmittelbar als Parfüm, oder wird mit einer kleineren Menge Wasser destillirt. Auf diese Weise lassen sich aus einzelnen Pflanzen, z. B. den Blüthen von Reseda, Veilchen, Linden, Lilien, Jasmin, die wohlriechenden Bestandtheile isoliren, welche entweder in zu geringer Menge vorhanden sind, um durch einen einfachen Destillationsproceß gewonnen zu werden, oder hierbei eine das Arom zerstörende chemische Veränderung erfahren würden. Das ätherische Oel der Citronen-, Apfelsinen- und Pomeranzen-Schalen gewinnt man aus den frischen Schalen, indem man diese wiederholt knickt und das aus den hierbei berstenden kugligen Behältern hervorspritzende Oel durch einen Schwamm auffängt, welcher, wenn er gesättigt ist, ausgedrückt wird.

Das aus der Pflanze direct gewonnene Produkt ist stets ein Gemenge verschiedener ätherischer Oele, welche sich sowohl im Siedepunkte und anderen physikalischen Eigenschaften, wie auch in der chemischen Beschaffenheit von einander unterscheiden. Sie lassen sich zum Theil durch fractionirte Destillation von einander trennen, und es ist dann nicht selten der flüchtige Theil sauerstofffrei, der minder flüchtige sauerstoffhaltig; letzterer ist häufig eine aldehydartige Verbindung, welche, indem man das Gemisch über schmelzendem Kalihydrat destillirt, sich in eine von dem Kali gebunden bleibende Säure verwandelt. Anderweitige Arten der Trennung, z. B. durch Salzsäuregas, womit man das Gemisch sättigt, sollen in besonderen Beispielen näher erläutert werden.

Außer den durch den Lebensproceß erzeugten, also namentlich in den Pflanzen vorkommenden ätherischen Oelen giebt es eine große Zahl organischer Verbindungen, welche jenen nach dem allgemeinen Typus der Zusammensetzung und den die ganze Gruppe bezeichnenden physikalischen Eigenschaften nahe stehen, bis jetzt aber nur als Zersetzungsprodukte pflanzlicher oder thierischer Stoffe bekannt sind. Besonders reichlich bilden sie sich unter dem Einflusse höherer Temperaturgrade, befinden sich also unter den Produkten der trockenen Destillation organischer Körper. Einige entstehen bei Gährungs-, Fäulniß- und Verwesungsprocessen. Als Beispiel ätherisch-öliger Verbindungen, welche aus organischen Substanzen von complicirterer Zusammensetzung durch Spaltung hervorgehen, kann das schon früher abgehandelte Bittermandelöl, sofern es aus Amygdalin

gebildet wird, und das Furfurol dienen. Vielleicht läßt sich die Entstehung auch der in den Pflanzen fertig gebildet vorkommenden ätherischen Oele, wenigstens mancher derselben, auf einen ähnlichen Ursprung zurückführen, also auf Verbindungen, deren übrige Spaltungsprodukte in dem Stoffwechsel der Pflanze eine fernere Verwendung finden, während das aus jener Zersetzung hervorgegangene ätherische Oel als eigentliches Secret anzusehen sein würde.

Bei dem Versuche einer schärferen allgemeinen Charakterisirung der ätherischen Oele und einer Eintheilung derselben begegnen wir großen Schwierigkeiten, wenn der Begriff nicht nach willkürlichem Maßstabe in engere, dabei aber consequent gar nicht einhaltbare Grenzen gezogen oder umgekehrt so allgemein gefaßt werden soll, daß auch selbst die organischen Radicale, ihre Oxyde und Hydroxyde, die Aether, viele Aldehyde, Acetone und überhaupt alle durch fehlenden oder geringen Sauerstoffgehalt ausgezeichnete flüchtige organische Substanzen, und selbst substituirte Chlor-, Nitro- rc. Verbindungen, mit hineingezogen werden müssen. Statt des für den hier vorgezeichneten Zweck unfruchtbaren Versuchs einer solchen Charakterisirung und Eintheilung beschränken wir uns auf das Specialstudium einiger von den hauptsächlichsten Repräsentanten der in den Pflanzen vorkommenden ätherischen Oele und Campher, welche bisher nicht auf besondere Radicale zurückgeführt werden konnten.

§. 252. Das Terpentinöl gehört zu den Camphenen oder Terpenen, d. i. einer Gruppe zahlreicher und unter sich theils isomerer, theils polymerer Verbindungen, zusammengesetzt nach der allgemeinen Formel $C_5 H_8$. Die meisten in diese Gruppe gehörenden Körper haben die Formel $C_{10} H_{16}$ und sieden bei 160—170°; andere sieden bei 250 bis 260° und haben die Formel $C_{15} H_{24}$; noch anderen endlich kommt bei einem über 300° liegenden Siedepunkte die Formel $C_{20} H_{32}$ zu. Das Terpentinöl, $C_{10} H_{16}$, ist die Ursache des balsamischen Geruchs der Kiefern, Fichten, Tannen und überhaupt aller Pinus-Arten. Ob das in allen diesen Bäumen und in allen Theilen derselben enthaltene ätherische Oel ein und dasselbe sei, und die äußerlich wahrnehmbaren Verschiedenheiten nur auf geringen Beimengungen oder Modificationen beruhen, oder ob jede Sorte Terpentinöl mindestens zwei besondere Oele gemengt enthalte, kann schon wegen der Differenz im Verhalten gegen Salzsäure und in der ablenkenden Einwirkung auf die Polarisationsebene nicht zweifelhaft sein. Die meisten Untersuchungen sind bisher mit dem im Handel vorkommenden französischen Terpentinöle (aus Pinus maritima) angestellt; wenn vorausgesetzt wird, daß mit diesem dasjenige der einheimischen Nadelhölzer in der Hauptsache übereinstimme, so ist das Wort Terpentinöl mehr im Sinne eines Collectivbegriffes zu verstehen, ähnlich wie der Ausdruck Traubenzucker auch häufig so gebraucht wird, daß Fruchtzucker mit inbegriffen ist. Zur Gewinnung des Terpentinöls, welche eine unter manchen Verhältnissen recht gute Nebennutzung forstlicher Erzeugnisse ist, wird gewöhnlich der Terpentin, d. i. das krankhafte oder in Folge absichtlicher Verletzung aus der Rinde von Nadelhölzern ausfließende Gemisch von Harz und ätherischem Oel benutzt.

Die Abscheidung des ätherischen Oeles aus diesem Gemische geschieht durch Destillation mit Wasser, oder über directem Feuer; im ersteren Falle ist die Ausbeute (etwa $^1/_8$ des Terpentins betragend) geringer, aber die Qualität des Destillationsproduktes besser, da es ganz frei ist von den Produkten der Einwirkung einer zu hohen Temperatur auf das Harz. Anstatt aus Nadelhölzern erst Terpentin zu gewinnen und aus diesem das ätherische Oel abzuscheiden, kann man auch die an letzterem besonders reichen Theile der Bäume, also namentlich kieniges (d. i. mit Terpentin stark durchtränktes) Holz, junge Zweige und Sprossen, Nadeln, Zapfen ꝛc. direct der Destillation unterwerfen, und erhält hierbei um so reinere Produkte, je geringer die dabei in Anwendung kommende Temperatur ist. Die bei langsamer Verkohlung kieniger Hölzer gewonnenen flüssigen theerartigen Produkte enthalten noch viel unverändertes Terpentinöl beigemischt; wird solcher Theer rectificirt, so gewinnt man ein Destillat, welches unter dem Namen Kienöl im Handel vorkommt, und aus welchem durch wiederholte Rectification unter Anwendung reinigender Hülfsmittel ein zu gewissen technischen Zwecken, z. B. als Beleuchtungsmaterial (Camphin), sehr brauchbares Produkt erzielt werden kann. Das gewöhnliche, früher viel als Leuchtmaterial dienende Camphin ist ein Terpentinöl, bei welchem es besonders darauf ankommt, daß es frei von Harz und auch nur in geringem Grade zur Verharzung (durch Oxydation) disponirt sei; auch darf es keine ätherisch-öligen Beimengungen von zu niedrigem Siedepunkte enthalten, da mit Erniedrigung des Siedepunktes die Feuergefährlichkeit sich steigert. Es läßt sich dies leicht durch fractionirte Destillation, wobei der zuerst übergehende Theil gesondert aufgefangen wird, erreichen; den erst erwähnten Anforderungen sucht man gewöhnlich zu entsprechen, indem man zuerst über Kalkmilch destillirt und dann das Destillat über ungelöschtem Kalk rectificirt.

Anstatt das Terpentinöl als Camphin in den dazu besonders construirten Lampen zu brennen, dient auch ein Gemisch desselben mit dem etwa 4fachen Volumen starken (mehr als 90procentigen) Weingeistes als Leuchtmaterial. Außerdem findet das Terpentinöl Anwendung zu verschiedenen technischen Zwecken, besonders zur Bereitung von Harzfirnissen und als Verdünnungsmittel von Oelfirnißgemischen. Auch darf seine Benutzung zu medicinischen Zwecken, namentlich in der Thierheilkunde, nicht unerwähnt bleiben; auch Ratten können nach Schulze's Beobachtungen an Orten, wo sie besonders lästig sind, leicht vertrieben werden, indem man in ihre Löcher und Schlupfwinkel Lappen legt, welche mit recht übelriechendem Kienöl getränkt sind.

Das Terpentinöl ist eine farblose leichtbewegliche, balsamisch penetrant riechende und brennend schmeckende Flüssigkeit von 0,860—0,890 spec. Gew., dessen Siedepunkt zwischen 151—160° liegt; das specifische Gew. des Dampfes ist = 4,698. Im Verhalten zum polosarisirten Licht zeigt das Terpentinöl je nach seinem Ursprunge einen bemerkenswerthen Unterschied: das deutsche, französische und venetianische (von Pinus silvestris, maritima und Larix) lenkt die Polarisationsebene links ab, das englische (aus Pinus australis) rechts, und außerdem existiren Modifi-

cationen, welche sich optisch indifferent verhalten. Es dient als ausgezeichnetes Lösungsmittel für viele feste Körper, namentlich sauerstoffarme organische Verbindungen, und zeigt überhaupt in dieser Beziehung, ebenso was seine eigene Löslichkeit betrifft, den allgemeinen Charakter der ätherischen Oele; in Wasser ist es wenig, aber doch bemerklich löslich; in absolutem Alkohol löst es sich in jedem Verhältniß; mit dem Wassergehalte des Weingeistes vermindert sich die Löslichkeit. Das gegen 260° erhitzt gewesene oder bei geringerer Wärme mit Säuren, Chlorzink ꝛc. behandelte Terpentinöl zeigt sich in seinen physikalischen Eigenschaften mehr oder weniger verändert. — Mit Wasser verbindet sich Terpentinöl in mehreren Verhältnissen: das Hydrat von der Zusammensetzung $C_{10} H_{20} O_2 + H_2 O$, Terpin, oder wegen seiner festen krystallinischen Beschaffenheit Terpentincampher genannt, bildet sich von selbst in wasserhaltigem Terpentinöl, rascher und reichlicher beim Schütteln eines Gemisches von 8 Theilen frisch rectificirtem Terpentinöl, 1 Th. Alkohol und 2 Th. schwacher Salpetersäure; die großen farblosen Krystalle sind in 200 Theilen kaltem, 22 Th. siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, heißem Terpentinöl, kalter Salpetersäure, Essigsäure und in den fetten Oelen löslich; die Lösung verhält sich gegen das polarisirte Licht indifferent; die Krystalle schmelzen unter 100°, nach dem Entwässern in höherer Temperatur bei 150°; der Siedepunkt der entwässerten Substanz liegt bei 254°; das spec. Gew. des Dampfes ist = 6,257. Wird die heiße wässerige Lösung des Terpins mit wässerigen Säuren vermischt der Destillation unterworfen, so geht mit den Wasserdämpfen das hyacinthenähnlich riechende Terpinol, $C_{20} H_{34} O$, über, welches mit einem Gemische von chromsaurem Kalium und Schwefelsäure destillirt Essigsäure liefert. Mit Chlorwasserstoffgas bildet das Terpin sowie das Terpinol eine krystallinische Verbindung. — An der Luft absorbirt Terpentinöl besonders im feuchten Zustande Sauerstoffgas und verwandelt sich dadurch allmälig unter gleichzeitiger Bildung von Ameisensäure in Harze. — Salpetersäure wirkt heftig auf Terpentinöl; unter den Produkten hat man außer Oxalsäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und harzigen Stoffen die krystallisirbare, nach der Formel $C_7 H_{10} O_4$ zusammengesetzte Terebinsäure gefunden, welche bei der trockenen Destillation die ölartig flüssige, bei 210° siedende, durch Erhitzen mit Kalihydrat sich in Wasserstoff, Essigsäure und Buttersäure zersetzende, der Akrylsäure homologe Brenzterebinsäure, $C_6 H_{10} O_2$, giebt. Mengt man, indem dabei Erwärmung vermieden wird, Terpentinöl mit $^1/_{20}$ seines Gewichts concentrirter Schwefelsäure, so erhält man ein dickliches braunrothes Gemisch; gießt man von diesem nach 24 Stunden die obere Schicht ab und unterwirft sie der Destillation, so geht zuerst das optisch unwirksame, dünnflüssige, thymianähnlich riechende, in der Zusammensetzung, dem Siedepunkte und der Dampfdichtigkeit dem Terpentinöl gleichende, aber minder zur Oxydation geneigte Tereben, später das nach der Rectification über Antimonkalium in's Blaue schillernde Colophen über, welches gleichfalls optisch unwirksam ist, aber erst bei 315° siedet. Isoterebenthen hat man ein durch mehrstündiges Erhitzen von englischem Terpentinöl in

einem zugeschmolzenen Glasrohre auf 300° erhaltenes Produkt genannt; dasselbe ist farblos, dünnflüssig, hat das spec. Gew. 0,843, siedet bei 176° und lenkt die Polarisationsebene links ab. Setzt man die Destillation noch weiter fort, so geht bei 360° Metaterebenthen, eine dickliche, unangenehm riechende Flüssigkeit von 0,913 spec. Gew., über. — Chlor wird von Terpentinöl reichlich absorbirt; die Einwirkung ist heftig und kann sich bis zur Entzündung steigern; wird sie gemäßigt, so bildet sich ein Chlorsubstitut $C_{10}\,H_{12}\,Cl_4$. — Sehr interessant ist das Verhalten des Terpentinöls zu Wasserstoffsäuren: es absorbirt die Dämpfe dieser Säuren und verbindet sich damit; aus solcher Verbindung durch Erhitzen mit Aetzkalk wieder abgeschieden, bietet es die ursprüngliche Zusammensetzung, aber etwas modificirte Eigenschaften dar. Leitet man trockenes Salzsäuregas in Terpentinöl, welches durch Eis abgekühlt ist, und läßt man die Flüssigkeit, nachdem sie sich mit dem Gase gesättigt hat, an einem kühlen Orte stehen, so scheiden sich weiße, campherähnlich aussehende und riechende Krystalle ab, welche von der Flüssigkeit abzupressen und aus weingeistiger Lösung umzukrystallisiren sind, wenn man sie rein haben will. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{10}\,H_{16}\,.\,H\,Cl$ ausgedrückt. Diese Verbindung, welche man künstlichen Campher, auch salzsaures Camphen genannt hat, schmilzt bei 115°, siedet unter partieller Zersetzung bei 165°, ist in Wasser unlöslich, löst sich in 3 Theilen Alkohol, noch leichter in Aether, fetten und ätherischen Oelen. Von weingeistiger Kalilösung wird sie selbst beim Kochen nicht verändert; ebenso läßt sie sich in einer Atmosphäre von Ammoniakdämpfen unzersetzt sublimiren; leitet man aber die Dämpfe über erhitzten Kalk, so wird die Salzsäure von diesem gebunden, und indem zugleich etwas kohlige Substanz sich abscheidet, geht das dem Terpentinöl isomere, die Polarisationsebene aber nicht ablenkende Camphen über, welches in seinen physikalischen Eigenschaften dem Tereben ähnlich ist. Der flüssige Theil des Gemisches, aus welchem das salzsaure Camphen herauskrystallisirt ist, hat dieselbe Zusammensetzung wie dieses, und bietet auch, mit Ausnahme der Aggregatform, dieselben Eigenschaften dar; es ist eine dickliche Flüssigkeit von 1,017 spec. Gew.; lenkt die Polarisationsebene nach derselben Richtung, wie das Terpentinöl, woraus sie dargestellt ist. Verbindungen, sowohl eine feste wie eine flüssige, welche doppelt soviel Salzsäure enthalten, als das salzsaure Camphen, erhält man, wenn man Terpentinöl mit überschüssigem Salzsäuregas sehr lange in Berührung läßt. Das feste zweifach salzsaure Camphen, $C_{10}\,H_{16}\,.\,2\,H\,Cl$, hat einen thymianähnlichen Geruch, schmilzt bei 42°, giebt, mit Wasser oder Alkohol gekocht, Salzsäure und Terpinol. — Wird Terpindampf über erhitzten Natronkalk geleitet, so entsteht die Terebentilsäure, $C_8\,H_{10}\,O_2$, kleine weiße, bei 90° schmelzende und bei 250° destillirende Nadeln, die in kaltem Wasser fast unlöslich, in heißem leichter löslich sind.

§. 253. Die übrigen Glieder der Camphen-Gruppe stehen in vielen wesentlichen, sowohl physikalischen wie chemischen Beziehungen dem Terpentinöl ebenso nahe, wie die verschiedenen ätherischen Oele der

Pinusarten untereinander. Manche treten in den Pflanzen gemeinschaftlich mit aldehydartigen oder sonstigen ätherisch-öligen Verbindungen auf, welche anderen Gruppen angehören, oder sie sind, wie das Terpentinöl, begleitet von Harzen. Als Beispiele von solchem gemeinschaftlichen Vorkommen verschiedenartiger ätherischer Oele führe ich das Kümmelöl an, welches aus dem sauerstoffhaltigen Carvol und dem zu den Camphenen gehörigen Carven besteht; ferner das römische Kümmelöl (von Cuminum Cyminum), zusammengesetzt aus dem sauerstoffhaltigen Cuminol und dem Kohlenwasserstoff Cymol; die ätherischen Oele aus Anis, Sternanis, Estragon und Fenchel, welche als gemeinschaftlichen Bestandtheil das sauerstoffhaltige Anisöl und daneben verschiedene Kohlenwasserstoffe der Camphengruppe enthalten. Die bei niederer Temperatur krystallinisch erstarrenden Camphene nennt man Stearoptene.

Die unreifen Wachholderbeeren enthalten zwei durch ungleichen Siedepunkt von einander verschiedene Oele, von denen das flüchtigere, bei 160° siedende, die Polarisationsebene nach links ablenkt, mit Salzsäure nur eine flüssige Verbindung bildet, im feuchten Zustande, sich selbst überlassen, dem Terpin ähnliche Krystalle absetzt; der bei 205° siedende, also minder flüchtige Gemengtheil ist überwiegend in dem Oele der reifen Wachholderbeeren enthalten. Die Wachholderöle haben einen wesentlichen Antheil an dem Geruche, Geschmacke und den sonstigen Wirkungen auf den Organismus, wodurch sich die aus den Wachholderbeeren dargestellten, ebenso die mit ihnen destillirten, oder mit ihrem ätherischen Oele versetzten Branntweine auszeichnen. — Dem Wachholderöl nahe verwandt ist das Sadebaumöl (von Juniperus Sabina).

Das Citronenöl, in besonderen kugeligen Behältern der Citronenschalen enthalten und deren charakteristischen angenehmen Geruch bedingend, wird aus denselben durch Destillation mit Wasser gewonnen, indem man durch scharfes Umknicken der Schalen die Behälter sprengt und das herausspritzende Oel mit einem Schwamm auffängt. Farblose, bei 160—175° siedende Flüssigkeit von 0,84—0,86 spec. Gew., welche die Polarisationsebene rechts ablenkt, mit Salzsäure eine feste und eine flüssige Verbindung von der Zusammensetzung $C_{10} H_{16} . 2 H Cl$ giebt, und unter ähnlichen Umständen wie Terpentinöl ein krystallinisches Hydrat bildet. Durch mehrstündiges Erhitzen auf 300° im zugeschmolzenen Glasrohre verändert es nicht sein Verhalten gegen das polarisirte Licht. — Das Bergamottöl (aus den Schalen von Citrus Limetta) enthält eine geringe Menge eines minder flüchtigen Oeles, siedet bei 183 bis 195°, hat ein spec. Gew. von 0,85—0,88, lenkt die Polarisationsebene nach rechts. Die geruchlose, nadelig-krystallinische Substanz, welche sich aus dem unrectificirten Oele häufig absetzt, das Bergapten, ist in siedendem Wasser löslich; ihre Zusammensetzung wird durch die einfachste Formel $C_6 H_4 O_2$ ausgedrückt. — Das Orangeblüthen- oder Neroli-Oel wird durch Destillation der Blüthen verschiedener Citrus-Arten mit Wasser gewonnen. Der besonders kräftig und angenehm riechende Theil dieses Oeles ist in Wasser bemerklich löslicher, als ein anderer, vielleicht sauerstoffhaltiger Gemengtheil. Durch Vermischen mit Alkohol scheidet

sich aus dem Neroliöle ein fester, erst bei 50° schmelzender, in kochendem absolutem Alkohol wenig löslicher Kohlenwasserstoff ab.

Das Arom des **Hopfens** ist bedingt durch die Gegenwart des gegen 1 Procent vom Gewicht des trockenen Hopfens betragenden ätherischen Oeles, wovon der camphenartige Gemengtheil durch Destillation über Kali sich nicht verändert; dieses **Hopfencamphen** ist eine bräunlich gelbe, brennend schmeckende, stark riechende Flüssigkeit von 0,908 spec. Gew., siedet bei 178°. Es hat unzweifelhaft einen gewissen Antheil an den für den Wohlgeschmack, die Haltbarkeit und andere Eigenschaften günstigen Wirkungen des Hopfens auf das Bier, dessen Würze damit gekocht ist, obschon beim Würzekochen ein nicht unbedeutender Theil des Oeles sich verflüchtigt.

Es gehören ferner hierher diejenigen Kohlenwasserstoffe, welche im Copaivabalsam, Tolubalsam, Elemiharze, im Nelken-, Cubeben-, Pfeffer-, Coriander-, Petersiliensamen-, Fenchel-, Ingwer-Oele und in manchen anderen, durch aromatischen Geruch ausgezeichneten Pflanzendestillaten enthalten sind. Auch in den Produkten der trockenen Destillation einzelner organischer Körper hat man ätherisch-ölige Gemengtheile nachgewiesen, welche nach ihrer Zusammensetzung und anderen Eigenschaften der Camphengruppe angehören: so namentlich das **Kautschin**, $C_{10} H_{16}$, d. i. der bei 175° siedende Theil des bei der trockenen Destillation von Kautschuk erhaltenen Kautschuköles, und das aus dem Birkentheer durch Rectification und fractionirte Destillation abgeschiedene **Birkenöl**, welches bei 158° siedet.

§. 254. Die übrigen sauerstofffreien ätherischen Oele sind hauptsächlich repräsentirt durch eine Anzahl von Kohlenwasserstoffen, welche durch gewaltsame Einwirkungen, namentlich durch den trockenen Destillationsproceß aus organischen Stoffen oder deren Verwesungsprodukten (Torf, Braunkohlen, Steinkohlen), hervorgehen. Die meisten dieser Kohlenwasserstoffe gehören entweder zu den homologen Reihen der Sumpfgasderivate, oder sind dem Benzol homolog.

Eine besondere Erwähnung verdient an dieser Stelle das bereits früher flüchtig erwähnte **Petroleum**, auch **Steinöl**, **Erdöl**, **Naphta** und **Bergöl** genannt. Unter diesem Namen versteht man die in manchen Gegenden der Erde aus dem Boden quellende, an anderen Orten nur den Boden oder Gesteinsmassen durchtränkende oder mit asphaltartigen Substanzen gemengte Flüssigkeit, von der es noch zweifelhaft ist, ob ihr Ursprung sich überall auf einen wirklichen trockenen Destillationsproceß zurückführen läßt. Zu den bekanntesten Fundorten gehört Baku unweit Derbend an der nordwestlichen Seite des caspischen Meeres; der aus thonigem Mergel bestehende Boden bei Baku ist ganz mit Steinöl durchtränkt. Die Gewinnung geschieht, indem man Brunnen von 30 Fuß Tiefe in den Boden gräbt; in diesen sammelt sich das Steinöl an. Andere Fundorte, unter denen die Gegend bei der Stadt Rainanghong im Lande der Birmanen, mehrere Orte in Italien, in der Schweiz, in Baiern, England, Frankreich 2c. zu nennen sind, liefern ein minder reines Produkt, welches zum Theil erst durch Rectification nutzbar gemacht

werden muß. Am reichlichsten jedoch findet sich das Petroleum in Nordamerika, welches seit fast zwanzig Jahren enorme Mengen desselben geliefert hat. Während nämlich im Jahre 1859 die ganze Oelproduktion der Vereinigten Staaten 82,000 Fässer betrug, war dieselbe im Jahre 1870 schon auf 6,500,000 Fässer gestiegen, von denen auf Pennsylvanien allein 5,659,000 Fässer kamen. Man gewinnt dasselbe meistens durch Bohrlöcher, aus denen es zuerst freiwillig ausfließt, später durch Pumpen gefördert wird. In Canada wird es durch Destillation der damit getränkten porösen Kalksteine gewonnen. Das rohe amerikanische Petroleum hat ein spec. Gew. von 0,8—0,9, ist braun und riecht unangenehm. Dasselbe besteht aus einer Menge verschiedener Kohlenwasserstoffe, welche sich durch fractionirte Destillation von einander trennen lassen. Manche Erdöle entwickeln schon bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur brennbare Gase, welche mit Luft gemischt explodiren, weshalb das rohe Petroleum ein sehr feuergefährlicher Körper ist, und zum Zweck seiner Anwendung als Leucht- und Brennmaterial erst von den niedrig siedenden Produkten befreit werden muß. Die hauptsächlichsten Destillationsprodukte, welche technische Verwendung finden, sind: Rhigolin, welches ein spec. Gew. von 0,625 hat, und bei 30° siedet; der Petroleumäther, spec. Gew. 0,665, siedet bei 50—60°, ist äußerst leicht entzündlich; er wird gegen rheumatische Leiden und als Anaestheticum angewandt. Gasolin ist das zwischen 60° und 90° übergehende Destillationsprodukt; spec. Gew. = 0,665; es dient zur Darstellung von sogenanntem Luftgas, auch wird es benutzt, um aus ölhaltigen Samen das Oel zu extrahiren. Das Petroleumbenzin und Ligroïn sind das zwischen 70° und 120° übergehende Destillat von 0,680—0,700 spec. Gew. und 60—80° Siedepunkt; beide finden vielseitige Anwendung zum Lösen von Fetten und Harzen, zum Carburiren des Leuchtgases 2c. Das Leuchtöl, raffinirte Petroleum, Paraffinöl, hat ein spec. Gew. von 0,780—0,825, und dient besonders als Leuchtmaterial; ein gutes Leuchtöl soll bis zu 50° erhitzt noch keine brennbaren Gase entwickeln. Das Schmieröl, Vulkanöl, hat ein spec. Gew. von 0,830—0,9 und siedet erst bei über 300°. Der Destillationsrückstand von der Bereitung dieser Körper wird zur Darstellung von Leuchtgas benutzt.

Ferner mag hier noch des Paraffins gedacht werden. Dasselbe wurde von Reichenbach zuerst unter den Bestandtheilen des Holztheers nachgewiesen, und nach dem chemisch höchst indifferenten Verhalten (parum affinis, wenig verwandt), wodurch es sich auszeichnet, benannt, ist auch im Steinöl, in Erdharzen und anderen fossilen bituminösen Gemischen enthalten. Das Paraffin befindet sich in dem zuletzt bei gesteigerter Hitze übergehenden Theile der Destillationsprodukte der genannten Körper, aus dem es durch Abkühlen, Pressen und Reinigen gewonnen wird. Das so gereinigte Paraffin ist keine reine einzelne Verbindung, vielmehr ein Gemisch mehrerer im Schmelzpunkte verschiedener fester Kohlenwasserstoffe. Das Paraffin ist eine farb-, geruch- und geschmacklose, alabasterartig durchscheinende Masse von 0,87 spec. Gew., die sich fettig anfühlt, und gewöhnlich bei 50° schmilzt. Bei 400° verflüchtigt es sich unter

theilweiser Zersetzung. Es findet hauptsächlich Anwendung zur Kerzenfabrikation, wird auch häufig als Surrogat für Wachs benutzt. — Dem Paraffin sehr ähnlich verhält sich das Produkt der trockenen Destillation von Bienenwachs, Melen genannt, dessen Zusammensetzung die Formel $C_{30} H_{60}$ ausdrückt. Man stellt es rein dar, indem man die Destillationsprodukte des Wachses mit Kalilauge erhitzt, die von der gebildeten Seife sich abscheidenden flüssigen Kohlenwasserstoffe destillirt und den zuletzt übergehenden Theil aus kochendem Aether umkrystallisirt. Dieses Melen schmilzt bei 62°. Ebenso wie das Paraffin ist es in heißem Alkohol, Aether, in fetten ätherischen Oelen löslich, farb-, geschmack- und geruchlos, erstarrt beim Erkalten aus dem geschmolzenen Zustande zu einer wachsartig durchscheinenden, auf dem Bruche krystallinischen Masse, siedet zwischen 370° und 380°, wird von Alkalien und kalter Schwefelsäure nicht afficirt, und auch selbst von starker Salpetersäure nur wenig angegriffen.

Das der Zusammensetzung nach gleichfalls hierher gehörende Rosenölstearopten (Rosencampher), $C_8 H_{16}$, befindet sich im Rosenöl gelöst, und ist die fettige Substanz, welche sich, wenn man Rosenblätter mit Wasser destillirt, aus dem Destillate, dem sogenannten Rosenwasser, absetzt. Es bildet farblose Blättchen von Wachsconsistenz, schmilzt bei 35°, siedet jenseits 280°, und löst sich leicht in Aether, fetten und ätherischen Oelen, wenig in Weingeist.

Kautschuk und Guttapercha, obschon in ihrem physikalischen Verhalten den ätherischen Oelen ferner stehend, stimmen doch in der Zusammensetzung mit ihnen überein, und schließen sich wegen des mangelnden Sauerstoffgehaltes der vorstehenden Abtheilung dieser Verbindungen an. Sie befinden sich in dem Milchsafte vieler Pflanzen, unter denen jedoch die solchen Saft führenden einheimischen Euphorbiaceen, Urticeen, Papaveraceen, Apocyneen rc. viel zu wenig ergiebig sind, um darauf ausgebeutet werden zu können. Der Milchsaft enthält die kautschukartige Substanz in Gestalt kleiner Kügelchen emulsionsartig suspendirt; sie ist hier ebenso die Ursache der milchigen Beschaffenheit wie das Butterfett in der thierischen Milch. Das Kautschuk stammt von der Siphonia elastica, gewissen Hevea-, Ficus-, Artocarpus-Arten und mehreren anderen in Südamerika und Ostindien wachsenden Pflanzen. Seine Gewinnung geschieht, indem man den durch Einschnitte zum Ausfließen gebrachten Milchsaft auf thönerne Flaschen oder Platten streicht, und an der Sonne oder über Feuer abtrocknen läßt. Im frischen Zustande enthält der Saft gegen 60 Procent Wasser; von der festen Substanz ist über drei Viertheile Kautschuk, das Uebrige hauptsächlich Kleber und ein bitterer stickstoffhaltiger Körper. Diese fremden Beimischungen lassen sich größtentheils entfernen, indem man den Milchsaft mit Wasser verdünnt, die nach ruhigem Stehen des Gemisches obenauf schwimmende rahmartige Schicht abnimmt und nach wiederholtem Auswaschen mit Wasser auf einer porösen Unterlage trocknet. Ein noch reineres Produkt erhält man, wenn man salzsäurehaltiges Wasser und zuletzt heißen Weingeist zum Auswaschen anwendet. Sind die Kautschuktheilchen des Saftes erst

zu einer zusammenhängenden Masse vereinigt, so lassen sie sich nicht wieder trennen und in emulsiven Zustand versetzen. Im reinen Zustande ist der Kautschuk farblos (die gewöhnliche schwärzlich-braune Farbe rührt von der Berußung beim Eintrocknen am Feuer her), geruch- und geschmacklos, von 0,933 bis 0,962 spec. Gewicht. Zu seinen vorzüglichsten Eigenschaften gehört ein mehr als bei allen anderen organischen Stoffen ausgeprägter Grad von Elasticität und Geschmeidigkeit, welche, verbunden mit gänzlicher Unlöslichkeit in Wasser und großer Widerstandsfähigkeit gegen die Einwirkungen der Luft und anderer chemischer Agentien, das Kautschuk zu einem technisch höchst vielseitig nutzbaren Materiale machen. Diese Anwendbarkeit desselben steigert sich noch mehr durch das von Hancock erfundene sogenannte Vulcanisiren, worunter man eine durch Schwefelkohlenstoff oder Chlorschwefel vermittelte Imprägnirung mit Schwefel versteht, welche die Elasticität steigert und namentlich dazu beiträgt, daß das so behandelte Kautschuk auch in der Kälte weich und geschmeidig bleibt. Durch Erhitzen bis zu der Temperatur, wobei es schmilzt, erleidet das Kautschuk schon eine tiefer eingehende Veränderung, so daß es nach dem Erkalten schmierig bleibt. Wasser und Alkohol, obschon nicht im Geringsten lösend auf Kautschuk wirkend, werden doch von demselben etwas resorbirt, so daß z. B. getrocknete dünne Kautschukplatten in feuchter Luft 18 Procent Wasser hygroskopisch aufnehmen. Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und ätherische Oele wirken, indem sie in Kautschuk eindringen, stark aufquellend, und demnächst auch nach und nach auflösend. Wird Kautschuk mit überschüssigem Schwefel längere Zeit erhitzt, so wird es hornartig hart und politurfähig; dies gehärtete Kautschuk findet unter dem Namen Ebonit und Vulkanit sehr vielseitige Anwendung. Das Verhältniß des Kohlenstoffs zum Wasserstoffe im Kautschuk wird annähernd durch die Formel $C_8 H_{14}$ ausgedrückt. Bei der trockenen Destillation liefert das Kautschuk verschiedene ätherisch-ölige und gasförmige Zersetzungsprodukte; unter letzteren befindet sich Leuchtgas, Propylen und Butylen; aus dem flüssigen Theile des Destillates hat man u. a. das bei 14° siedende und bei — 15° krystallinisch erstarrende Kautschen, $C_4 H_6$, das dem Terpentinöl isomere, bei 175° siedende Kautschin, und das bei 315° siedende, durch Chlor wachsähnlich erstarrende Heveen abgeschieden. — Die in der Anwendbarkeit zu technischen Zwecken mit dem Kautschuk rivalisirende Guttapercha stammt aus dem Milchsafte eines ostindischen Baumes, Isonandra Gutta, aus der Familie der Sapoteen. Von dem beigemengten theils gelben, theils weißen harzigen Körper durch Auskochen mit Alkohol befreit, ist die Guttapercha ebenso zusammengesetzt, wie Kautschuk; in ihren physikalischen Eigenschaften unterscheidet sie sich aber von diesem hauptsächlich dadurch, daß sie bei gewöhnlicher Temperatur nicht weich elastisch, sondern mehr hart ist, beim Erwärmen aber weich, knetbar und plastisch wird.

§. 255. Die sauerstoffhaltigen ätherischen Oele, wohin auch die Campher zu rechnen sind, dürften wohl meistens als Oxyde und Hydroxyde von Kohlenwasserstoffen anzusehen sein, kommen nicht selten mit diesen gemeinschaftlich vor, und lassen sich zum Theil künstlich

aus ihnen darstellen. Nur wenige bieten, nach dem, was wir bis jetzt von ihnen wissen, ein besonderes wissenschaftliches Interesse dar. Die für uns praktisch wichtigen Beziehungen dieser Oele und Campher beschränken sich auf ihre Benutzung zu medicinischen, namentlich thierärztlichen Zwecken; und außerdem haben wir uns die Gegenwart einzelner in manchen wildwachsenden Pflanzen, z. B. aus der Familie der Ranunculaceen, zu merken, welche durch das Vorhandensein solcher sogenannter scharfer Stoffe mehr oder minder giftige Eigenschaften besitzen und daher vom Vieh verschmäht werden; man muß die Beimengung derselben unter das Futter möglichst vermeiden. Andere Pflanzen verdanken der Gegenwart gewisser sauerstoffhaltiger ätherischer Oele ihren gewürzhaften Charakter. Als Beispiele von einzelnen Verbindungen dieser Abtheilung mögen folgende dienen. Aus dem Cedernholz erhält man durch Kochen mit Wasser ein reiches Destillat, dessen krystallinischer, aromatisch riechender Gemengtheil nach der Formel $C_{15} H_{16} O$ zusammengesetzt ist; dieser bei 74° schmelzende, bei 282° siedende, in heißem Alkohol leicht lösliche Cederncampher zersetzt sich beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid in Wasser und das mit ihm im rohen Cedernöle gemengt enthaltene Cedren, $C_{15} H_{24}$. — Das Pfeffermünzöl aus Mentha piperita besteht aus einem flüssigen und einem krystallinischen Theile; letzterer, der Menthacampher (Menthol), $C_{10} H_{20} O$, schmilzt bei 36°, siedet bei 210°, zersetzt sich mit Phosphorsäureanhydrid in Wasser und das bei 136° siedende Menthen, $C_{10} H_{18}$. — Das Cajeputöl, $C_{20} H_{18} O$, wird durch Destillation der Blätter von Melaleuca minor, eines auf den Molukken wachsenden Baumes, gewonnen. — Das Wermuthöl, $C_{10} H_{16} O$, aus dem Wermuthkraute durch Destillation gewonnen und durch Rectification über Kalk gereinigt, hat ein spec. Gewicht von 0,973, siedet bei 205°, zersetzt sich, mit Phosphorsäureanhydrid erwärmt, in Wasser und Oel von der Zusammensetzung $C_{10} H_{14}$. — Der gewöhnliche Campher, zum Unterschiede von ähnlichen Verbindungen auch Laurineencampher genannt, $C_{10} H_{16} O$, ist in allen Theilen des Campherbaumes, Laurus Camphora, und in anderen Laurus-Arten enthalten, auch in mehreren anderen Pflanzen aus der Familie der Labiaten, z. B. im Rosmarin, Lavendel, einigen Mentha-Arten 2c.; auch läßt er sich aus dem um 2 Atome Wasserstoff reicheren Borneo-Campher, desgl. aus dem Rainfarn-, Salbei-, Sassafras-Oel durch Oxydation darstellen. Er ist weiß, krystallinisch, von 0,98 spec. Gew., schmilzt bei 175°, siedet bei 204°, zeichnet sich aus durch den bekannten charakteristischen Geruch und brennenden Geschmack; in Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen, Essigsäure und concentrirten Mineralsäuren ist er leicht, in Wasser etwas löslich. Durch Erhitzen mit Salpetersäure verwandelt er sich in die farblose, krystallinische, in Wasser und Alkohol lösliche Camphersäure, $C_{10} H_{16} O_4$. Während der gewöhnliche Campher und die daraus dargestellte Camphersäure die Polarisationsebene rechts ablenken, verhält sich der Campher aus Matricaria Parthenium entgegengesetzt, d. h. er sowohl, wie die daraus dargestellte Camphersäure lenken die Polarisationsebene links, während in allen übrigen Beziehungen

Uebereinstimmung mit dem gewöhnlichen Campher stattfindet. Gleiche Gewichte der beiderlei Camphersäuren zusammen gelöst, geben ein optisch indifferentes Gemisch, welches Verhalten an die aus der Weinsäure und Antiweinsäure hervorgehende Traubensäure erinnert. — Der Borneocampher, $C_{10} H_{18} O$, von Dryobalanops Camphora, läßt sich aus dem gewöhnlichen Campher sowie aus dem ätherischen Oele der Baldrianwurzel durch Erhitzen mit alkoholischem Kali künstlich darstellen. Im Aeußern ist er dem gewöhnlichen Campher ähnlich, schmilzt bei 198°, siedet bei 212°, zersetzt sich beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid in Wasser und Borneen, $C_{10} H_{16}$, welches mit dem natürlichen Campheröl sowie mit dem flüssigen Theile des Baldrianöls identisch zu sein scheint.

Das Cantharidin, $C_5 H_6 O_2$, obschon bisher nur als thierische Substanz bekannt, schließt sich doch seinen Eigenschaften nach den Campherarten an. Es ist derjenige Bestandtheil der spanischen Fliegen (Lytta vesicatoria), welchem diese ihre blasenziehenden Eigenschaften verdanken; auch in manchen anderen Insekten der Gattungen Lytta, Meloë und Mylabris ist es enthalten. Die Darstellung des Cantharidins geschieht durch Extraction des Pulvers von spanischen Fliegen mit Alkohol, Auflösen des von dem abdestillirten Alkoholauszuge bleibenden Rückstandes mit Aether; von der Aetherlösung scheidet es sich krystallinisch ab und wird, nachdem das beigemengte Oel durch Abpressen der Krystalle zwischen Papier möglichst entfernt ist, durch Umkrystallisiren aus der Aetherlösung gereinigt. Die farb- und geruchlosen glänzenden blättrigen Krystalle schmelzen bei 250° und lassen sich schon bei niedrigerer Temperatur unzersetzt verflüchtigen; sie sind in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in heißem Alkohol, desgl. in Aether leicht löslich; aus der Auflösung in concentrirter Schwefelsäure wird das Cantharidin durch Wasser gefällt.

Fünfte Gruppe.

Die Harze.

§. 256. Ob es überhaupt gerechtfertigt ist, die Harze neben den ätherischen Oelen und Camphern in einer besonderen Unterabtheilung zusammenzustellen, muß so lange unentschieden bleiben, bis ihr chemischer Charakter besser aufgeklärt sein wird, als es bis jetzt der Fall ist. Sie kommen gewöhnlich gemeinschaftlich mit ätherischen Oelen in den Pflanzen vor, und lassen sich zum Theil als Oxydationsprodukte der letzteren ansehen. Was die Häufigkeit ihres Vorkommens, die Ablagerungs- und Ansammlungsorte in den Pflanzen und ihre physiologische Bedeutung betrifft, so hat auf sie das über die ätherischen Oele Gesagte Anwendung.

Das gemeinschaftliche Vorkommen von harzigen Substanzen und ätherischen Oelen wird besonders repräsentirt durch den Terpentin und die andern Balsame; es sind dies Gemische von beiderlei Stoffen, aus welchen das Harz einfach als der durch Verflüchtigung des ätherischen Oeles übrigbleibende Theil dargestellt werden kann. Bei dem Versuche einer allgemeineren Charakterisirung der Harze, mögen mehr die physikalischen oder die chemischen Eigenschaften zu Grunde liegen, begegnen wir Schwierigkeiten, die wir dadurch umgehen, daß wir alle diejenigen Verbindungen dahin rechnen, welche einzelnen entschiedenen Repräsentanten dieser Abtheilung, z. B. den Colophoniumharzen, nach der Art des Vorkommens in den Pflanzen, nach dem Typus der Zusammensetzung und dem gesammten allgemeinen Verhalten, ähnlich sind. Die gereinigten Harze, wie sie direct aus der Pflanze gewonnen oder einem nur oberflächlichen Reinigungsprocesse unterworfen sind, bieten nicht selten hervortretende Eigenschaften dar, welche weniger der darin enthaltenen reinen Harzsubstanz, als vielmehr begleitenden Beimengungen zuzuschreiben sind, namentlich weiche Consistenz, Färbung, Geruch und Geschmack. Manche Stoffe, z. B. gewisse Alkaloide und anderen Gruppen angehörende Verbindungen, werden nach ihrem äußeren Verhalten als harzig bezeichnet, ohne daß sie deshalb zu den eigentlichen Harzen gerechnet werden dürfen. Dahin gehören auch gewisse Zersetzungsprodukte anderer organischer Substanzen, z. B. die sogenannten Aldehydharze. Mit allen derartigen Verbindungen haben wir es hier nicht zu thun. Dagegen werden im Anschluß an die Pflanzenharze noch einige fossile und besonders auch die in den gewöhnlichen Erdgemischen vorkommenden harzartigen Stoffe anzuführen sein. Aehnlich wie die ätherischen Oele sind auch die aus einer Pflanze abgeschiedenen Harze in der Regel Gemische von verschiedenen isomeren oder sonst einander nahe stehenden Verbindungen, welche sich durch ungleichen Grad von Schmelzbarkeit, Löslichkeit in Alkohol oder anderen Lösungsmitteln, dadurch, daß der eine Theil krystallisirbar ist, der andere nicht, besonders aber auch durch ihr Verhalten zu Basen, unterscheiden, indem die einen saure Eigenschaften besitzen, die anderen sich in dieser Beziehung indifferent verhalten.

§. 257. Terpentinharze. Unter Terpentin versteht man das aus Nadelholzbäumen an Verwundungsstellen ausfließende oder in Folge krankhafter Affection theils in der ganzen Holzmasse des Baumes, theils in besonderen Ablagerungsstellen unter der Rinde sich ansammelnde zähflüssige honig-consistente Gemisch von Terpentinöl und Harz, welches je nach den Bäumen und Gewinnungsarten, von welchen es stammt, besondere Bezeichnungen führt. Der gemeine Terpentin wird aus Pinus silvestris und anderen einheimischen Nadelhölzern in vielen waldigen Gegenden Deutschlands, aus P. maritima und P. pinaster in Frankreich, die als Straßburger Terpentin bezeichnete Abart desselben aus Pinus Abies, P. picea, Abies pectinata, A. excelsa in Savoyen und der Schweiz, gewonnen; der Venetianische T. aus dem südlichen Frankreich, den Alpen, Steiermark, Tirol, Ungarn, stammt hauptsächlich von Pinus Larix und ist so benannt, weil man ihn früher

über Venedig bezog; der Ungarische T. von Pinus Pumilio und P. Cembra, kommt aus Ungarn und den Karpathen; der Canadische T. wird aus den blasenförmigen Erweiterungen der Rinde von Abies balsamea und A. canadensis angesammelt; der aus Nordamerika eingeführte T. stammt von Pinus palustris und P. Taeda. — Die äußere Beschaffenheit und der besondere technische Verwendungswerth der verschiedenen Terpentinarten ist sowohl von der Art der darin enthaltenen Harze und ätherischen Oele, als von der relativen Menge beider Gemengtheile und von etwaigen anderweitigen Beimengungen abhängig. Solche Beimengungen sind außer Wasser und einem in Wasser löslichen bitterschmeckenden Stoffe Spuren von Ameisensäure und vielleicht auch Bernsteinsäure, Mannit &c. Die Gegenwart von Wasser bedingt das weißliche trübe Ansehen des ordinären Terpentins, während aus der klaren Beschaffenheit der sogenannten feinen Terpentine die Abwesenheit von Wasser oder wässerigen Lösungen ersichtlich ist. — Die Gewinnung des Terpentins gehört zu den forstlichen Nebengewerben und kann unter Umständen sehr lohnend sein. Sie geschieht, indem man im zeitigen Frühjahr vor dem Safttriebe die Bäume (von deren 30. bis 40. Lebensjahre an) durch Einhauen eines horizontalen, bis zum Holze eindringenden Spaltes verwundet, den aus dem offen gehaltenen Spalte während des Sommers ausfließenden Saft ansammelt und durch einen groben Filtrationsproceß reinigt. Der nach der Einsammlungszeit noch ausfließende und am Stamme in Folge von Verdunstung und partieller Verharzung des Terpentinöls erhärtende Terpentin wird später abgenommen und unter dem Namen Galipot in den Handel gebracht. Erhitzt man diese Masse mit Wasser, bis das ätherische Oel daraus verflüchtigt ist, so heißt der dann bleibende weiße oder gelbliche, beim Erkalten zu festen Stücken erhärtende Rückstand weißes Harz; dieses geht durch weiteres Erhitzen in Folge partieller Modification der darin enthaltenen Harzsäuren zuerst in gelbes Harz, dann in Colophonium über, welches letztere vollkommener durchscheinend, wenn auch dunkler gefärbt ist, und sich durch spröde Beschaffenheit auszeichnet. Wird Terpentin in einem Destillationsgefäße nur so lange mit Wasser gekocht, bis der größte Theil des Terpentinöls abdestillirt ist, so heißt der Rückstand gekochter Terpentin. — Minder reine Harzgemische sind diejenigen, welche man aus kienigen Wurzelstubben oder sonstigem kienreichen Holze durch eine Art absteigender Destillation gewinnt. Der zuerst abfließende Theil, der weiße Theer, ist verhältnißmäßig am reinsten und oft vom eigentlichen Terpentin wenig zu unterscheiden; nach und nach folgen Gemische von immer unreinerer Beschaffenheit, d. h. von immer mehr gesteigertem Gehalte an trockenen Destillationsprodukten aus zersetztem Harze und Holze. Diese Gemische heißen im Allgemeinen Pech und werden je nach dem Ansehen als weißes oder schwarzes Pech unterschieden.

Als nähere Bestandtheile des Terpentinharzes hat man drei verschiedene Säuren unterschieden, welche unter sich isomer und auch sonst einander sehr ähnlich sind, nämlich die Sylvinsäure, Pimarsäure

und Pininsäure. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{20} H_{30} O_2$ ausgedrückt, wonach man sie sich aus dem Terpentinöl $C_{10} H_{16}$ hervorgehend denken kann, indem 2 Moleküle desselben 3 Atome Sauerstoff aufnehmen, von denen eins zur Oxydation von 2 Wasserstoffatomen dient, während die andern zwei Sauerstoffatome mit dem übrig bleibenden $C_{20} H_{30}$ in Verbindung treten, also so:

$$2 C_{10} H_{16} + 3 O = C_{20} H_{30} O_2 + H_2 O.$$

Behandelt man Colophonium mit einem kalten Gemische von 6 Th. Alkohol und 1 Theil Aether, und löst dann den Rückstand in kochendem Alkohol, so scheidet sich nach einiger Zeit aus dieser Lösung eine Krystallmasse ab, welche durch Umkrystallisiren aus alkoholischer Lösung gereinigt wird. Diese glänzend weißen Krystalle sind Pimarsäure; sie lösen sich in dem gleichen Gewichte kochendem, in 10 Theilen kaltem Alkohol, leicht in Aether; schmelzen bei 149°, erstarren aber erst wieder, nachdem sie bis 68° abgekühlt sind. Aus dem Umstande, daß die aus dem geschmolzenen Zustande erstarrte Pimarsäure pulverisirt sich in dem gleichen Gewichte kalten Alkohols löst und aus einer solchen Lösung erst bald darauf sich Krystalle absetzen, geht hervor, daß beim Schmelzen der Uebergang in eine amorphe Modification stattfand. Durch vorsichtige Destillation verwandelt sich die Pimarsäure, deren Siedepunkt über 320° liegt, in Sylvinsäure. Diese läßt sich aus heißer alkoholischer Lösung gleichfalls krystallinisch erhalten, die Krystalle sind aber von denen der Pimarsäure verschieden; im Uebrigen verhalten sich beiderlei Säuren sehr ähnlich. In einigen Terpentinharzen scheint Sylvinsäure schon ursprünglich vorhanden zu sein. Die Pininsäure ist der in kaltem Alkohol lösliche und nicht krystallisirbare Theil des Colophoniums. — Die Salze dieser drei Säuren mit unorganischen Basen sind meistens amorph, einige jedoch, namentlich die Alkalisalze der Pimarsäure, krystallinisch. Die Alkalisalze der Harzsäuren sind in Wasser löslich, und heißen, sofern sie zu technischen Zwecken Anwendung finden, Harzseifen, stimmen auch mit der eigentlichen Seife darin überein, daß die Lösung wie Seifenwasser schäumt. Die Niederschläge, welche durch Erd- und Metallsalze in den Lösungen von pininsaurem Kalium oder Natrium hervorgebracht werden, zeichnen sich vor den entsprechenden Verbindungen der Sylvinsäure und Pimarsäure durch Unlöslichkeit in Alkohol aus. Es dient namentlich die Unlöslichkeit des Magnesiumsalzes der Pininsäure in Alkohol als eines der zuverlässigsten Unterscheidungs- und Trennungsmittel dieser Säure von den beiden anderen. — Durch andauerndes Erhitzen bei einer den Schmelzpunkt übersteigenden Temperatur erleiden die Terpentinharze eine schon durch die immer mehr hervortretende dunklere Farbe erkennbare Veränderung. Bei gesteigerter Temperatur findet ein tiefer eingreifender Zersetzungsproceß statt, wobei, wenn die Erhitzung in einer Retorte vorgenommen wird, Wasser, Colophen (ein bei 310° siedender, dickflüssiger, mit Salzsäure sich indigoblau färbender Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{20} H_{32}$) und ein leichtflüssigeres Oel übergehen, und Kohle im Rückstande bleibt.

§. 258. Unter den übrigen Balsamen, d. h. dem Terpentin

ähnlichen Gemischen von Harz und ätherischem Oel, sind mehrere durch angenehmes Arom ausgezeichnet. Der aus Central-Amerika stammende weiße Peru-Balsam enthält als krystallisirbaren harzigen Bestandtheil das chemisch sehr indifferente Myroxokarpin, $C_{24} H_{34} O_3$. In dem gewöhnlichen Peru-Balsam, desgleichen im Tolubalsam und flüssigen Storax, sind neben harzigen Gemengtheilen die schon früher erwähnten Verbindungen, wie Zimmtsäure, Styracin und Styrol enthalten. — Durch seine Anwendung als Arzneimittel bemerkenswerth ist der Copaïva-Balsam, von südamerikanischen Copaïfera-Arten (aus der Familie der Leguminosen) stammend. Die darin neben Copaïvaöl und unkrystallinischen Harzen enthaltene Copaïvasäure, $C_{20} H_{32} O_2$, zeichnet sich durch Neigung, große und deutliche Krystalle zu bilden, aus.

Es mögen hier noch kurze Notizen über einige durch ihre Anwendung zu Firnissen und verwandten technischen Zwecken allgemeiner bekannte oder aus anderen Rücksichten bemerkenswerthe Pflanzenharze folgen.

Der Copal ist eine wegen seiner Dauerhaftigkeit als Material zu Lackfirnissen besonders geschätzte geruch- und geschmacklose, gewöhnlich in harten durchscheinenden hellgelben Stücken von 1,04 spec. Gew. vorkommende Harzmasse, welche von verschiedenen brasilianischen, westindischen und ostindischen Hymenaea-, Amyris- und Rhus-Arten stammt. Er schmilzt aus der Rinde, oder wird zwischen Rinde und Holz abgesondert; auch sammelt er sich in faust- bis kopfgroßen Massen unter der Pfahlwurzel an, und wird zum Theil an Stellen, wo die Bäume längst abgestorben sind, tief im Sande gefunden, z. B. an der Küste von Guinea. Daß die Eigenschaften des Copals nach Verschiedenheit der Bäume, von denen er stammt, und den Einwirkungen, denen er ausgesetzt gewesen ist, vielfach modificirt sein müssen, ist leicht begreiflich. Die daraus abgeschiedenen besonderen Harze sind bei gleichem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte im Sauerstoffgehalte verschieden, und widerstehen dem Angriffe von Lösungsmitteln im Allgemeinen um so mehr, je sauerstoffärmer sie sind. Ein in absolutem Alkohol lösliches Copalharz fand man zusammengesetzt nach der Formel $C_{40} H_{62} O_5$, während ein selbst in Aether und ätherischen Oelen unlöslicher Theil die Zusammensetzung $C_{20} H_{31} O$ zeigte. Eines der vorzüglichsten und daher auch zur Bereitung von Firnissen besonders zu empfehlendes Lösungsmittel ist ein Gemisch von gleichen Theilen absolutem Alkohol und erst mit Kalkmilch, dann über Aetzkalk rectificirtem Terpentinöl. Die Auflösung wird sehr befördert, wenn der Copal vorher pulverisirt und bei 160° scharf getrocknet war.

Das Dammarharz kommt von der auf den Molukken wachsenden Dammara orientalis und von der neuseeländischen Dammara australis. Ueber der Wurzel dieser zu den Nadelhölzern gehörigen Bäume bilden sich Auswüchse, aus denen der Balsam ausfließt und dann zu Harz erhärtet. Es bildet farblose oder mit gelblicher Farbe durchscheinende, harzig schmeckende, aber geruchlose Stücke von 1,04 bis 1,12 spec. Gew.; schmilzt beim Erhitzen über 100° und verbreitet dabei einen terpentinartigen Geruch. Wird es mit heißem Weingeist behandelt, so löst derselbe die beim Verdampfen des Lösungsmittels sich in krystallinischen

Körnern abscheidende Dammarylsäure, während das neutrale Dammaryl ungelöst bleibt, letzteres ist in absolutem Alkohol und in ätherischen Oelen löslich; beim Schmelzen absorbirt es Sauerstoff, und liefert mit Kalk destillirt bernsteingelbe ölige Produkte, welche man Dammaron und Dammarol genannt hat.

Mastix wird im nördlichen Afrika und in Südeuropa, besonders auf den griechischen Inseln, von Pistacia Lentiscus gewonnen, indem man während des Sommers in die Stämme und Aeste des Baumes flache Einschnitte macht, aus denen der Harzsaft hervorquillt und an der Luft erhärtet. Gelbliche durchscheinende Körner von 1,074 spec. Gew., welche beim Kauen im Munde erweichen, stärker erhitzt schmelzen und dabei einen angenehmen balsamischen Geruch verbreiten. Durch kalten Alkohol läßt er sich in ein darin lösliches und ein ungelöst bleibendes, aber in heißem Alkohol lösliches Harz trennen.

Guajakharz wird von Guajacum officinale, einem in Westindien wachsenden Baume, und zwar theils aus dem Holze durch Ausschmelzen gewonnen, theils ist es die freiwillig oder durch Einschnitte am Stamme hervorgequollene und erhärtete Harzmasse. Grünlich braune harte zerreibliche Stücke von 1,2 bis 1,23 spec. Gew.; schmeckt süßlich, hintennach scharf kratzend, riecht schwach aromatisch, klebt zwischen den Zähnen. Durch mancherlei, namentlich oxydirende Einflüsse erleidet es eine interessante Farbenveränderung erst in Grün, dann in Blau. Diese Farbenveränderung läßt sich leicht am Pulver, noch besser an der alkoholischen Lösung beobachten; sie geht langsam an der Luft vor sich, beschleunigter durch ozonisirte Luft, durch die Oxyde des Stickstoffs, Chlor, Eisenchlorid, Quecksilberchlorid, und merkwürdiger Weise auch durch den Contacteinfluß von Kleber, Legumin, überhaupt eiweißartigen Stoffen, so lange diese durch Erhitzen nicht in den coagulirten Zustand versetzt waren. Wasser löst aus dem Guajakharze nur wenig auf; am leichtesten löslich ist es in Alkohol und in ätzenden Alkalien, minder leicht in Aether und in Terpentinöl. Dampft man die alkoholische Guajaktinktur ein, bis der größte Theil des Alkohols verflüchtigt ist, so findet man in der rückständigen, von der ausgeschiedenen Harzmasse abgegossenen Flüssigkeit eine in mehrfacher Beziehung an die Benzoësäure erinnernde eigenthümliche Säure, die Guajaksäure, $C_6 H_8 O_3$. Zu ihrer Isolirung wird jene Flüssigkeit mit Baryt neutralisirt, die Lösung filtrirt, abgedampft, der Baryt durch die entsprechende Menge von Schwefelsäure gefällt; die freigemachte Säure in Aether gelöst giebt nach dem Verdampfen des Aethers warzige Krystalle, welche durch vorsichtige Sublimation gereinigt werden. Mit Baryt der trocknen Destillation unterworfen, zerfällt sie in Kohlensäure und Guajacen, $C_5 H_8 O$, ein bittermandelähnlich riechendes, bei 118° siedendes Oel, welches sich auch unter den Produkten der trocknen Destillation des Guajakharzes befindet. Das außerdem unter diesen Produkten befindliche Guajakol wurde schon §. 192 erwähnt.

Andere hierher gehörige Harzgemische sind: das aus ostindischen, brasilianischen und mexicanischen Amyris-Arten stammende Elemiharz; das von der westindischen Hymenaea Courbaril kommende Animeharz;

der in der Berberei von Callitris quadrivalvis gewonnene Sandarak; der allgemein bekannte Weihrauch (Olibanum), welcher in Abyssinien und Ostindien von Boswellia-Arten gewonnen wird; die Myrrhe, welche in Abyssinien und Arabien von Balsamodendron Myrrha gewonnen wird; das durch seine blasenziehenden Eigenschaften ausgezeichnete Euphorbiumharz, im Innern Afrika's von Sträuchern der Gattung Euphorbia gewonnen; der Stinkasant (Asa foetida), dessen penetranter Geruch und medicinische Wirksamkeit hauptsächlich von schwefelhaltigen flüchtigen Oelen herrührt, wird in Persien durch Einschnitte in die Wurzel von Ferula Asa foetida gewonnen; das als Malerfarbe und durch seine giftigen Eigenschaften bekannte Gummigutt stammt von Hebradendron-Arten in Siam, auf Ceylon und in Brittisch-Ostindien; Drachenblut von Dracaena Draco auf den canarischen Inseln, mehreren Calamus-Arten und Pterocarpus Draco in Westindien; das Xanthorrhoeaharz von Xanthorrhoea hastilis in Neuholland ist schön gelb gefärbt, giebt bei der Destillation Phenol und bei der Behandlung mit Salpetersäure Pikrinsäure.

§. 259. Von den fossilen Harzen ist zunächst der Bernstein zu nennen. Sofern er als Material zur Darstellung der Bernsteinsäure dient, ist schon bei dieser von ihm die Rede gewesen. Er kommt in Braunkohlenlagern verschiedener Länder und in Geschieben (Sand, Lehm) vor, in welche er beim Diluvium von seiner ursprünglichen Lagerstätte, den Braunkohlen, hingeschwemmt worden ist, und von wo aus ihn die Ostsee (besonders zwischen Königsberg und Memel) fortdauernd an's Ufer spült, oder wenigstens so aufrührt, daß er in der Nähe der Küste herausgefischt werden kann. Unzweifelhaft stammt er von einem Baume aus der Familie der Abietineen, welcher in der Braunkohlenflora reichlich vertreten war, und welchen man Pinites succinifer genannt hat. Die concentrisch blätterigen Stücke sieht man als das aus der Rinde hervorgequollene, die großen knolligen Stücke als das unten aus der Pfahlwurzel ergossene Harz an. Von welcher Beschaffenheit das ursprüngliche Harz war, und wie sich der Bernstein in seiner gegenwärtigen Beschaffenheit als Produkt Jahrtausende lang fortgesetzter äußerer Einwirkungen davon unterscheidet, ist nicht zu bemessen. Das Ansehen, der Härtegrad, die Pulverisirbarkeit, die Eigenschaft, beim Reiben elektrisch zu werden, und das sonstige äußere Verhalten des Bernsteins sind allgemein bekannt. Das spec. Gew. ist = 1,065 bis 1,07. In einzelnen Bernsteinstücken findet man Höhlungen, erfüllt mit einer zähen gelbbraunen Flüssigkeit, welche nach dem Trocknen wie Bernstein aussieht. Bei 287° schmilzt der Bernstein, erleidet aber dabei, und noch mehr bei gesteigerter Erhitzung, eine Zersetzung, deren dampfförmig entweichende Produkte sich in flüchtiges, brenzlich aromatisch riechendes Oel (Oleum succini), Bernsteinsäure und Wasser verdichten; der Rückstand, das sogenannte Colophonium succini, ist in Aether, fetten und ätherischen Oelen löslich, und wird dadurch zur Bereitung der Bernsteinfirnisse tauglich. Wasser zieht aus Bernsteinpulver Spuren von Bernsteinsäure aus; alles Uebrige ist darin vollständig unlöslich. Mehr Bernsteinsäure

zugleich mit einer geringen Menge harziger Substanz geht in Lösungen von ätzenden oder kohlensauren Alkalien über, womit man das Pulver kocht. Digerirt man feines Bernsteinpulver mit absolutem Alkohol und Aether, so lösen sich darin 10 bis 12 Procent einer farblosen weichen harzigen Masse, wovon ein Theil in Alkohol löslich ist, der andere nicht. Was Alkohol und Aether ungelöst ließ, ist auch in fetten und ätherischen Oelen unlöslich. Der Bernsteinsäuregehalt des weißen undurchsichtigen Bernsteins soll bis zu 9,3 Procent betragen; in den undurchsichtigen braunen Stücken ist er bedeutend geringer. Unter den Produkten der Einwirkung von Salpetersäure auf Bernstein befindet sich ein moschusartig riechender Körper und Laurineen-Campher.

Der Asphalt (Erdpech) ist wahrscheinlich gleichen Ursprungs mit dem Steinöl, kommt auch häufig mit diesem zusammen vor (Bergtheer), und verhält sich zu demselben nach seinen allgemeinen Eigenschaften wie ein Harz zu ätherischem Oele, so daß der Bergtheer den Terpentinen oder Balsamen zu vergleichen sein würde. In reichlicher Menge wird er vom todten Meere ausgeworfen, und sammelt sich an dessen Ufern. Große zusammenhängende Massen liefert der Asphaltsee auf der Insel Trinidad. In England, Frankreich, Neufchatel, dem Königreich Neapel und anderen Ländern Europas kommt er nicht selten auf Lagern im angeschwemmten Lande, desgleichen auf Kohlenlagern, theils rein, theils mit kohlensaurem Calcium oder Sand gemengt (Asphaltstein) vor. Er bildet sammet- oder bräunlich-schwarze feste Stücke von mattglänzendem muschligem Bruch, 1,07 bis 1,23 spec. Gew., riecht wenig bituminös, schmilzt bei 100° und riecht dann stärker, verbrennt angezündet ähnlich anderen Harzen mit leuchtender rußender Flamme; der trockenen Destillation unterworfen, liefert er 30 bis 45 Procent brenzliches Oel zugleich mit brennbaren Gasen, etwas Wasser und Spuren von Ammoniak, indem etwa 35 Procent voluminöse Kohle zurückbleiben. Absoluter Alkohol löst 5 Proc. vom Asphalt, Aether sodann noch ferner 70 Proc.; der Alkoholauszug enthält ein gelbes klebriges, der Aetherauszug ein auch in ätherischen Oelen lösliches schwarzbraunes Harz. Der in Aether und Alkohol ungelöst gebliebene Theil, Asphalten genannt, fängt erst bei 300° an zu schmelzen, und ist in Terpentinöl und Steinöl löslich, in Lavendelöl schwer löslich. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{20} H_{32} O_3$ ausgedrückt. Uebrigens sind die Asphalte verschiedener Fundorte in dem Grade der Löslichkeit, Schmelzbarkeit und anderen Eigenschaften mehr oder weniger verschieden. — Früher hatte der Asphalt nur eine beschränkte Anwendung, nämlich zum Deckgrund für Kupferstecher, in der Oelmalerei, als Zusatz zu schwarzem Firniß und ähnlichen Zwecken. In neuerer Zeit haben die durch Zusammenschmelzen von Asphalt mit Sand dargestellten Gemische ausgedehnteste Nutzung zu den sogenannten Asphaltarbeiten gefunden, deren Werth nach gewissen Seiten hin überschätzt ist, nach anderen Seiten hin aber eine viel größere Würdigung verdient, als denselben bisher zu Theil geworden ist. Von zweifelhaftem Werthe sind jene Gemische als Dachdeckungsmaterialien, da das Gemisch nicht denjenigen, auch noch in der Kälte dauernden Grad

von Elasticität besitzt, daß größere zusammenhängende Flächen dem Temperaturwechsel unterworfen sein können, ohne zu bersten. Durch Zusatz von Erdpech oder Theer kann man zwar dem die Zwischenräume des Sandes ausfüllenden asphaltischen Bindemittel jeden beliebigen Grad von Weichheit geben; sollen aber solche Gemische unter dem Einflusse der Bestrahlung durch die Sonne nicht gar zu sehr erweichen, so ist der Zusatz von Theer entsprechend zu beschränken, und dann werden sie wiederum in der Kälte zu spröde, um nicht der Gefahr des Berstens ausgesetzt zu sein. Diese Gefahr vergrößert sich in dem Maße, wie unter dem Einflusse von Luft und Sonne nach und nach das ätherische Oel aus dem Theer sich verflüchtigt. Die Erfahrung lehrt, daß Reparaturen von geborstenen Asphaltdächern nur kurze Zeit vorhalten. Dagegen haben Trottoire aus Asphalt da, wo sie keinem großen Temperaturwechsel unterworfen sind, Asphaltbelegungen des Fußbodens in Küchen, Kellern, Speisekammern, Schweineställen, ferner Auskleidungen von Wasser- und Jaucherinnen, steinernen Krippen, Trögen, Wasserreservoirs &c. mit Asphaltmasse sich allenthalben bewährt, wenn die Arbeit sorgfältig ausgeführt, namentlich die Asphaltlage nicht zu dünn und die Unterlage vor dem Aufbringen des Asphaltes gehörig trocken war. Von ganz besonderer Wichtigkeit ist die Anwendung des sandigen Asphaltgemisches zur Abhaltung der Nässe von den Fundamenten der Gebäude und als Decklage (Isolirschicht) auf dem Fundamente, um das capillare Emporsteigen von Feuchtigkeit in dem Mauerwerke zu verhindern. Hierzu und zu den meisten anderen Verwendungszwecken ist der sogenannte künstliche Asphalt, d. i. eingekochter Steinkohlentheer oder auch Gemische von Theer mit Colophonium, ebenso gut zu gebrauchen wie der natürliche Asphalt, und darf für die Wahl des einen oder des anderen dieser Materialien lediglich das locale Preisverhältniß entscheiden. Die meisten Gasfabriken liefern den Steinkohlentheer zu so niedrigen Preisen, daß es kaum zu begreifen ist, warum die Anwendung desselben beim Häuserbau bisher eine so beschränkte geblieben ist gegenüber dem großen Gewinne, welchen es einem Gebäude bringt, wenn dasselbe von unten her vor capillarer Feuchtigkeit allenthalben geschützt ist. Es würde jedenfalls sehr zweckmäßig sein, nicht nur die Fundamentmauern mit künstlichem Asphalt zu belegen und von außen her zu bekleiden, sondern auch die ganze Bodenfläche, auf welche das Haus zu stehen kommt, mit eingedicktem Theer zu übergießen.

In fossilen Hölzern und in Braunkohlen kommen harzige Substanzen vor, von denen man einzelne mit besonderen Namen belegt hat, z. B. Xyloretin, $C_{20}\,H_{34}\,O_2$, aus fossilem Tannenholze, aus Torf und aus frischen Fichtennadeln, desgl. Hartit, eine wallrathartige Substanz in manchen Braunkohlen &c.

Aus allen Humusgemischen, also aus Acker-, Garten-, Wald-, Haide-, Moor-, Wiesen- und Torferden, lassen sich durch Aether, Alkohol und ätherische Oele Stoffe extrahiren, welche gewöhnlich als Wachsharz des Humus bezeichnet werden. Ihre Menge beträgt bei einzelnen Erden bis zu 10 Procent vom Gewichte der in dem Erdgemische enthaltenen

organischen Substanz, selten weniger wie 1 bis 3 Procent. Aus ihren Eigenschaften sowohl, wie aus ihrem allgemeinen und besonderen Vorkommen lassen sich keinerlei agronomische Beziehungen anders als höchstens im negativen Sinne herleiten, sofern anzunehmen ist, daß jene Stoffe nicht nur selbst unverweslich sind, sondern zugleich auch den verweslichen Theil des Humusgemisches in einem gewissen Grade vor Verwesung schützen. Es fehlt bis jetzt noch ganz an genaueren Untersuchungen über diese Verhältnisse. Was wir von der Zusammensetzung und einigen anderen Eigenschaften der harzigen Gemengtheile des Humus wissen, beschränkt sich auf den Inhalt einer Arbeit Mulder's über die Harze eines leichten und eines dichten holländischen Torfes. In dem leichten, die oberen Schichten des Lagers bildenden Torfe fand Mulder zwei Harze, nämlich ein in kaltem Alkohol unlösliches, welches er α-Harz nennt, und ein beim Erkalten der heißen alkoholischen Lösung aufgelöst bleibendes β-Harz. Das α-Harz des leichten Torfes durch mehrmaliges Auflösen in kochendem Alkohol gereinigt, ist zusammengesetzt nach der Formel $C_{45} H_{84} O_3$; bei gewöhnlicher Temperatur ist es zerreiblich, schmilzt bei 74°, löst sich in Aether, Steinöl und siedendem Alkohol, ist leichter als Wasser, wird von reiner Kalilauge nicht, von kochender Salpetersäure aber heftig afficirt. Für das β-Harz des leichten Torfes leitet Mulder die Formel $C_{50} H_{56} O_5$ her. Es ist schwarz, schmilzt bei 55°, ist außer in Alkohol und Aether auch etwas in Kalilauge löslich. — Aus dem dichten festen Torfe konnten, nachdem er mit Wasser ausgekocht und darauf getrocknet war, durch kochenden Alkohol 3 Harze (α-, β- und γ-Harz), sodann noch durch Steinöl ein viertes (δ-Harz) extrahirt werden.

Sechste Gruppe.

Pektinkörper, Pflanzengallerte.

§. 260. Die bekannte Eigenschaft der Fruchtsäfte, desgleichen des Saftes der Mohrrüben, Runkelrüben und vieler anderer fleischiger Wurzeln, sich zu einer Gallerte einkochen zu lassen, beruht auf der Gegenwart eines eigenthümlichen, vielleicht auch anderweitig in der Pflanzenwelt weit verbreiteten, Bestandtheils jener Säfte, welchen man Pektin (von πηκτις, Gerinnsel) genannt hat. Obschon dieser Stoff in der Form, wie er ursprünglich in den Pflanzen enthalten ist, keine sauren Eigenschaften besitzt, so erleidet er doch sehr leicht sowohl innerhalb der Pflanzen, z. B. beim Reifen der Früchte, als durch künstliche Umwandlungen, eine Veränderung, wodurch er den Charakter einer Säure erhält. Außerdem zeichnet er selbst sowie die zunächst von ihm abgeleiteten Verbindungen sich durch einen den meisten Pflanzensäuren zukommenden

größeren Sauerstoffgehalt aus, so daß er jedenfalls zu den Pflanzensäuren und durch sie vielleicht zu den Kohlehydraten in gewisser Beziehung steht. Die eigentlichen chemischen Beziehungen dieser Stoffe sind aber bis jetzt noch so wenig erkannt, daß von ihrer Anordnung in einem System noch keine Rede sein kann, weshalb wir sie an dieser Stelle kurz besprechen wollen.

Nachdem das Pektin zuerst von Vauquelin entdeckt und dann durch Braconnot sein allgemeines Vorkommen nachgewiesen worden war, haben sich verschiedene Chemiker mit der Untersuchung desselben beschäftigt; den meisten Aufschluß über seine chemische Natur und seine Beziehung zur lebenden Pflanze verdanken wir Frémy, welcher die Resultate dieser Forschungen in einer Abhandlung „über das Reifen der Früchte" niedergelegt hat. Das Folgende ist hauptsächlich dieser Arbeit entnommen:

Pektose ist eine sehr verbreitete und fast constant das pflanzliche Zellgewebe begleitende, aber vorzugsweise im Fleische der unreifen Früchte und gewisser fleischiger Wurzeln enthaltene, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Substanz. Ueber die Art ihrer Ablagerung auf der inneren Fläche der Zellwände wurde nichts Genaueres beobachtet; wohl aber läßt sich mit einiger Bestimmtheit annehmen, daß in dem Fleische unreifer Früchte die Pektose einen wesentlichen Antheil an der Verdickung der Zellwände und an der daraus hervorgehenden harten Beschaffenheit der unreifen Früchte habe. Das Weichwerden der Früchte beim Reifen erklärt sich aus der dabei stattfindenden Umwandlung der unlöslichen Pektose in das lösliche Pektin. Dieselbe Umwandlung wird auch durch den gleichzeitigen Einfluß von Säuren und Wärme bedingt. Da auch die in den Fruchtsäften enthaltenen organischen Säuren diese Wirkung hervorbringen, so erklärt sich daraus die Erweichung unreifer Früchte durch Kochen. Obschon die Pektose in ihrem chemischen Charakter als ein indifferenter Körper bezeichnet werden muß, so verbindet sie sich doch mit den in hartem Wasser vorkommenden Calciumsalzen und bedingt das Hartwerden der Wurzeln beim Kochen in solchem Wasser.

Das Pektin findet sich in den Früchten nur in einem schon vorangeschrittenen Zustande der Reife, und bildet sich, wie wir gesehen haben, aus der Pektose durch Kochen derselben mit Säuren. Da die Rüben nicht wie die Früchte freie Säure enthalten, so bedarf es bei ihnen des Zusatzes einer Säure zu der zerriebenen Substanz der Rübe, um durch Kochen des Gemisches die Pektose in Pektin umzuwandeln. Die Darstellung des reinen Pektins ist mit Schwierigkeiten verbunden, da es unter dem Einflusse der Mittel, welche bei seiner Darstellung angewandt werden, leicht verändert wird, und da es sich gewöhnlich mit fremden Stoffen gemengt findet, von welchen es sich nicht leicht trennen läßt. Frémy verfährt auf folgende Weise: Der Saft sehr reifer Birnen wird kalt ausgepreßt, filtrirt, der vorhandene Kalk durch Oxalsäure, die eiweißartigen Substanzen durch eine concentrirte Lösung von Gerbsäure gefällt. Wird darauf die Flüssigkeit mit Alkohol vermischt, so schlägt sich das Pektin in langen gallertartigen Fäden nieder; es wird noch einige Male

wieder in kaltem Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt, bis sich in der zuletzt erhaltenen Auflösung durch Reagentien weder Zucker noch organische Säuren nachweisen lassen. Durch das wiederholte Fällen mit Alkohol werden zugleich die geringen Mengen eiweißartiger Substanz, welche das Pektin hartnäckig zurückhält, beseitigt. Kochhitze muß bei seiner Darstellung vermieden werden, da das Pektin hierdurch rasch verändert wird.

Durch folgende Eigenschaften wird es charakterisirt: es ist vollkommen farblos, unkrystallisirbar, in Wasser löslich; wird aus der wässerigen Lösung, wenn sie verdünnt ist, gallertartig, aus der concentrirten Lösung in langen Fäden gefällt. Gegen Lackmus und andere organische Farbstoffe verhält es sich durchaus neutral. Ist es vollkommen rein, namentlich frei von Parapektin, so wird es durch Bleizucker und Gerbsäure nicht gefällt, wohl aber durch Bleiessig. Auf polarisirtes Licht äußert es keine drehende Wirkung. Durch Alkalien und alkalische Erden wird es augenblicklich in Pektinsäure verwandelt, welche aus der Verbindung durch Säuren unlöslich abgeschieden wird. Es ist dies ein so bezeichnender Charakter für das Pektin, daß es darnach durchaus nicht mit Gummi oder Schleim verwechselt werden kann. Durch den Einfluß der Pektase, eines besonderen Fermentes, von welchem gleich nachher weiter die Rede sein wird, geht das Pektin in Pektosinsäure über; durch Säuren wird es in Metapektinsäure verwandelt. Das Pektin besteht in 100 Theilen aus 40,67 Kohlenstoff, 5,08 Wasserstoff, 54,25 Sauerstoff, woraus sich als einfachste Formel für dasselbe der Ausdruck $C_4 H_6 O_4$ herleitet, von dem es wahrscheinlich ein Vielfaches sein wird.

Parapektin entsteht durch mehrstündiges Kochen einer Pektinlösung, findet sich auch neben diesem in reifen Früchten. Dasselbe verhält sich in der Zusammensetzung und den meisten Eigenschaften gerade so wie das Pektin, unterscheidet sich aber von diesem dadurch, daß es durch Bleizucker gefällt wird. Nach der Art seiner Entstehung läßt sich voraussetzen, daß alles Pektin, bei dessen Bereitung Kochhitze in Anwendung kommt, Parapektin beigemischt enthält.

Metapektin entsteht aus dem Pektin und Parapektin, wenn diese mit einer verdünnten Säure gekocht werden, scheint auch in überreifen Früchten vorzukommen. Es besitzt saure Eigenschaften und röthet Lackmuspapier. Von dem Pektin und Parapektin unterscheidet es sich außer seinen sauren Eigenschaften hauptsächlich durch sein Verhalten gegen Chlorbaryum, welches von diesen drei Verbindungen nur das Parapektin fällt. Mit Säuren kann es sich zu in Wasser löslichen Doppelverbindungen vereinigen, welche durch Alkohol gefällt werden.

§. 261. Pektingährung. In allen pektinhaltigen Pflanzensäften befindet sich ein eigenthümlicher Stoff, welcher fermentartige Wirkungen auf die Pektin-Substanzen ausübt. Diesen Stoff hat Frémy „Pektase" genannt. Er befindet sich in dem Safte der Mohrrüben und Runkelrüben aufgelöst, während Aepfel und andere saure Früchte eine unlösliche Modification desselben enthalten: daher bewirkt der Saft jener Wurzel Pektingährung, während von den Früchten nicht der Saft, wohl aber das

Fleisch dieselbe hervorruft. Fällt man den Saft junger Mohrrüben mit Alkohol, so wird dadurch die Pektase unlöslich, ohne ihre fermentirende Kraft einzubüßen. Die Pektingährung besteht nun darin, daß Pektase, mit einer Pektinlösung zusammengebracht, ohne Gasentwickelung und ohne daß die Luft einzuwirken braucht, die Umwandlung des Pektins in einen gallertartigen, in kaltem Wasser unlöslichen Körper bewirkt. Die Pektase ist unkrystallisirbar, zersetzt sich mit Wasser in Berührung nach wenig Tagen so, daß sie ihre Wirkung auf Pektin einbüßt; Letzteres geschieht auch durch anhaltendes Kochen. Die Substanzen, welche aus dem Pektin durch die Wirkung der Pektase erzeugt werden, unterscheiden sich von jenem durch saure Eigenschaften, durch Wasser, welches bei ihrer Bildung sich ausscheidet, und durch ihre Sättigungscapacität. — Das erste Produkt der durch Pektase bewirkten Zersetzung des Pektins ist die Pektosinsäure, $C_{32} H_{46} O_{50}$. Auch durch Einwirkung verdünnter und kalter Lösungen der ätzenden und kohlensauren Alkalien auf Pektin entsteht sie, indem sich dann die entsprechenden Salze derselben bilden. Sie ist gallertartig, in kaltem Wasser schwer löslich, bei Gegenwart von Säuren unlöslich; in kochendem Wasser aufgelöst, erstarrt sie beim Erkalten gallertartig. Durch Kochen mit Wasser, desgleichen durch fortgesetzte Einwirkung der Pektase oder durch einen Ueberschuß angewandter Alkalien geht sie leicht in Pektinsäure über. Ihre Salze sind gallertartig und unkrystallisirbar. — Die Pektinsäure ist, seitdem sie von Braconnot entdeckt war, den Chemikern allgemein bekannt gewesen und mehrfach untersucht worden. Sie entsteht unter den zuvor angegebenen Bedingungen. Gewöhnlich stellt man sie dar, indem man das Fleisch von Mohrrüben mit der verdünnten Lösung eines kohlensauren Alkalis kocht: es bildet sich auf Kosten der in den Mohrrüben enthaltenen Pektose ein pektinsaures Salz. In einigen Fällen enthalten die Wurzeln schon fertig gebildete Pektinsäure, gewöhnlich jedoch nicht. Gießt man zu der Auflösung des pektinsauren Salzes eine Säure, so wird die Pektinsäure gallertartig niedergeschlagen. Hatte man einen Ueberschuß von kohlensaurem Alkali angewandt, oder zu lange gekocht, so konnte die zuerst gebildete Pektinsäure wieder zerstört werden, indem sie zu Metapektinsäure wurde, welche in Wasser löslich ist, und daher durch eine Säure aus der Auflösung ihres Alkali-Salzes nicht gefällt wird. Die Pektinsäure ist in kaltem Wasser unlöslich, in kochendem Wasser schwer löslich; beim Kochen mit Wasser geht sie aber alsbald in Metapektinsäure über. Ihre löslichen Salze besitzen die Eigenschaft, beträchtliche Mengen von Pektinsäure aufzulösen; darum hält es sehr schwer, pektinsaure Salze von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Ihre Zusammensetzung wird ausgedrückt durch die Formel $C_{16} H_{22} O_{15}$. —

Behandelt man pektinsaure Salze einige Stunden lang mit kochendem Wasser, so findet man nachher die Base mit einer neuen Säure verbunden, welche die Unkrystallisirbarkeit mit den anderen pektinartigen Substanzen theilt, von der Pektinsäure sich durch Löslichkeit in Wasser, entschieden saure Reaction, und durch die Zusammensetzung unterscheidet. Diese, durch überschüssiges Barytwasser aus ihrer Auflösung fällbare

Säure ist von Frémy **Parapektinsäure** benannt worden. — Wird eine Pektinlösung, besonders in Berührung mit Pektase, eine Zeit lang sich selbst überlassen, so wird sie stark sauer und verliert die Eigenschaft, durch Alkohol gefällt zu werden: sie verwandelt sich in **Metapektinsäure**. Sehr rasch erleidet das Pektin, ebenso auch das Parapektin, die Pektosinsäure, Pektinsäure und Parapektinsäure, durch Kochen mit überschüssigen Alkalien oder mit stärkeren Säuren dieselbe Zersetzung. Die Metapektinsäure ist in Wasser löslich, unkrystallisirbar, ihre Salze sind gleichfalls löslich; daher wird sie auch weder von Bleizuckerlösung, noch von überschüssigem Kalk- oder Barytwasser gefällt, wohl aber von Bleiessig. Ihre Zusammensetzung drückt die Formel $C_8 H_{10} O_7$ aus. — Para- und Metapektinsäure reduciren, ähnlich wie Zucker, alkalische Kupferlösung, die letztere auch Gold- und Silbersalze. — Endlich hat Frémy noch ein schwarzes humussäureartiges Zersetzungsprodukt des Pektins, die **Pyropektinsäure**, $C_{14} H_{18} O_9$, beobachtet, welche sich neben Kohlensäure und Wasser bildet, wenn Pektin einer Temperatur von 200° ausgesetzt wird.

Die durchaus amorphe Beschaffenheit der pektinartigen Stoffe, die geringe Beständigkeit derselben und die Reichlichkeit ihres Vorkommens in einzelnen Pflanzenorganen lassen auf eine wichtige Betheiligung dieser Verbindungen an den Lebensvorgängen in den Pflanzen, welchen sie angehören, schließen. Wir kennen sie jedoch bei weitem noch nicht hinreichend genug, um zu bestimmteren Ansichten über ihren Antheil an der organisch-chemischen Stoffmetamorphose in den Früchten, rübenartigen Wurzeln 2c. berechtigt zu sein. Ihre Metamorphose beim Reifen der Früchte läßt sich, nach Frémy, dahin zusammenfassen: daß die unreifen Früchte Pektose enthalten, welche allmälig in Pektin übergeht; und dieses verwandelt sich, indem es noch mehrere Uebergangsstufen durchmacht, zuletzt in Metapektinsäure. Bei diesen Metamorphosen betheiligt sich theils als Agens des Zersetzungsprocesses die Pektase, theils sind die in dem Fruchtsaft enthaltenen Säuren unwirksam. Die Fruchtgelées enthalten als gelatinirenden Bestandtheil theils Pektosinsäure, theils Pektinsäure. — Eine nahe Beziehung der Pektinstoffe zu den Kohlehydraten giebt sich auch in ihren Zersetzungsprodukten zu erkennen; das Pektin wird nämlich durch Salpetersäure in Zuckersäure und Schleimsäure übergeführt. Die Metapektinsäure zerfällt durch Einwirkung ätzender Alkalien in Ameisensäure und Protocatechusäure. In Zucker konnten dagegen die Pektinstoffe bis jetzt nicht übergeführt werden.

VI. Die eiweißartigen Substanzen oder Proteïnstoffe.

§. 262. Wenn von den stickstoffhaltigen Bestandtheilen einer Pflanze im Allgemeinen die Rede ist, so denkt man dabei zunächst weniger an irgend eine von den bisher erwähnten organischen Stickstoffverbindungen, also Asparagin, Amygdalin, Indigo, Alkaloïde ꝛc., sondern vielmehr an diejenigen durch Eiweiß, Kleber und Legumin repräsentirten Stoffe, welche in umfangreichster Weise an den organisch-chemischen Vorgängen in jeder Pflanzenzelle betheiligt sind, und von welchen wir geradezu annehmen dürfen, daß sie die höchsten Glieder in der Produktenreihe der chemisch bildenden Thätigkeit des Pflanzenorganismus und zugleich die eigentlichen Regulatoren der organischen Stoffmetamorphose sind, gegenüber den mehr als Baumaterial dienenden stickstofffreien Verbindungen. Das Vorkommen dieser Stoffe in den Pflanzen ist ein allverbreitetes, wie ja schon darin ausgesprochen liegt, daß wir denselben einen wesentlichen Antheil an allen vitalen Vorgängen vindiciren. In je höherem Grade ein Pflanzenorgan der Herd für diese Vorgänge ist, oder je mehr es dazu bestimmt ist, ein solcher Herd zu werden, um so reicher an Proteïnsubstanzen ist es: wir finden sie daher am reichlichsten ebenso in dem vollsaftigen Zellgewebe aller jungen Pflanzentheile, wie namentlich in den Samen; die geringsten Mengen dagegen allenthalben da, wo das Leben mehr oder weniger abgeschlossen ist, also in Blättern und Stengeln krautartiger Pflanzen nach vollendeter Fruchtreife, bei perennirenden Gewächsen im Holzkörper und dem Laubabfalle. Sie sind theils im Zellsafte gelöst, theils machen sie einen Hauptbestandtheil des sogenannten Protoplasmas und derjenigen Formelemente der Zellen aus, welche im physiologischen Sinne als Mittelpunkt des Lebensprocesses angesehen werden, also des Zellenkerns und des Primordialschlauches. Gegenüber dieser zweifachen Art des Vorkommens ist noch die Ablagerung von Proteïnsubstanzen in den als Nahrungsdepot dienenden Zellen der Samen zu unterscheiden.

In einer und derselben Pflanze oder einem bestimmten Organe und bei gleichem Entwickelungsstadium zeigt sich in dem Gehalte an Proteïnstoffen ein Unterschied innerhalb gewisser Grenzen, welcher von klimatischen und Bodenverhältnissen abhängig ist, und sich im Allgemeinen dahin zusammenfassen läßt, daß alle Bedingungen, welche eine üppigere Ernährung der Pflanzen bedingen, auch auf reichlichere Erzeugung und Ablagerung von Stickstoffverbindungen hinwirken.

Nachstehende Tabelle, deren Zahlen größtentheils dem Werke von Dietrich und König „Zusammensetzung und Verdaulichkeit der Futterstoffe“ entnommen sind, giebt einen Ueberblick über den mittleren Gehalt

der wichtigsten landwirthschaftlichen Culturgewächse und Futterstoffe an Proteïnstoffen. Derselbe ist nach dem durch die Elementaranalyse gefundenen Stickstoff berechnet, indem man den Stickstoffgehalt der organischen Substanz zu 16 Procent annimmt, und also die gefundene Stickstoffmenge mit 6,25 multiciplirt.

Name der Pflanze oder des Pflanzentheils	Procente an Wasser	Procente an Proteïnsubst.
1. Grünfutter:		
Weidegras	78,35	5,24
Gras vor der Blüthe	75,0	3,0
„ am Ende der Blüthe	69,0	2,5
Futterroggen	72,9	3,3
Hafer, Anfang der Blüthe	81,0	2,3
Futtermais	85,01	1,85
Mohar, in der Blüthe	76,50	5,36
„ nach „ „	64,22	5,82
Sorgho	76,95	2,34
Gemengfutter (Wicken und Hafer) . . .	84,44	2,49
Rothklee, in der Blüthe	82,83	3,36
„ volle „	80,41	2,91
Luzerne, ganz jung	81,0	4,5
„ in der Blüthe	74,0	4,5
Esparsette, in der Blüthe	80,0	3,2
Incarnatklee	81,5	2,7
Hopfenklee	80,0	3,5
Melilotenklee	87,5	2,9
Sandluzerne, Anfang der Blüthe	78,0	4,0
Schwed. Klee, „ „ „	85,0	3,3
„ „ volle „	82,0	3,3
Weißklee, in der Blüthe	80,5	3,5
Wundklee, „ „ „	82,61	2,59
„ nach „ „	76,21	2,40
Bokharaklee, in „ „	77,06	5,67
Serradella, „ „ „	80,0	3,6
Lupinen, vor „ „	87,6	2,5
„ halbreif	83,9	2,8
Saubohnen, Anfang der Blüthe	87,3	2,8
Futterwicken, in „ „	82,0	3,1
Erbsen „ „ „	81,5	3,2
Buchweizen	85,86	2,05
Ackerspörgel, in der Blüthe	80,0	2,3
Riesenspörgel	85,0	1,52
Futterdistel	86,68	2,91
Futterginster	51,5	4,5
Futterraps	87,05	3,13
Rübenblätter	88,59	2,26
Mohrrübenblätter	79,35	3,51
Futterkohl	89,6	1,7
Kohlrabiblätter	85,0	2,8
Kartoffelkraut	11,07	9,39
Topinamburkraut	67,66	3,15

Name der Pflanze oder des Pflanzentheils	Procente an Wasser	Procente an Proteïnsubst.
Baumlaub	55,00	5,47
Karthäuser-Nelke	12,44	15,32
Brennnessel	11,42	18,34
Haidekraut, ganze Pflanze	45,06	3,40
„ grüne Spitzen	46,65	4,21
2. Heu:		
Wiesenheu	14,59	10,11
Grummet	13,92	12,62
Raigras	11,23	8,00
Thimotheegras	14,3	9,7
Mohar	12,05	9,37
Futterroggen	14,3	10,4
Wickhafer	16,7	15,2
Rothklee	18,38	12,97
Luzerne	15,07	14,76
Esparsette	14,26	14,85
Incarnatklee	16,07	12,57
Weißklee	13,61	15,97
Schwedischer Klee	15,88	14,88
Wundklee	15,14	9,66
Hopfenklee	13,79	16,51
Bokharaklee	13,52	15,84
Sandluzerne	16,7	15,2
Serradella	15,00	15,2
Lupinen (gelbe)	18,54	13,39
Futterwicken	14,90	17,60
Erbsen	16,7	14,3
Ackerspörgel	14,00	11,78
3. Stroh:		
Weizen	13,55	3,03
Winterdinkel	14,3	2,0
Roggen	13,00	3,61
Hafer	13,63	4,55
Gerste	13,31	3,57
Mais	14,0	3,0
Erbsen	14,28	7,56
Bohnen	17,82	12,01
Wicken	13,40	6,98
Linsen	14,3	14,0
Lupinen	14,20	5,43
Raps	19,0	2,7
4. Spreu und Schoten:		
Weizen	12,15	5,10
Dinkel	14,3	2,9
Roggen	14,3	3,5
Hafer	13,62	4,90
Gerste	14,17	3,07
Erbsen	13,25	11,95
Bohnen (Hülsen)	13,75	10,90

Name der Pflanze oder des Pflanzentheils	Procente an Wasser	Procente an Proteïnsubst.
Futterwicken	14,22	10,22
Lupinen, Schoten	11,70	9,74
„ Stengel	11,12	5,62
„ Blätter	10,65	18,08
Weißkleesamen	11,41	18,35
Raps	11,74	4,29
5. Wurzelgewächse:		
Kartoffeln	74,61	2,17
Topinambur	80,88	1,92
Zuckerrübe	82,25	0,98
Runkelrübe	86,64	1,19
Mohrrübe	84,37	1,28
Kohlrübe	88,41	1,15
Riesenmöhre	86,31	0,83
Oberndörfer Rübe	91,45	0,62
Stoppelrübe	81,5	0,8
Turnips	92,0	1,1
Pastinake	88,3	1,6
Kürbis	92,5	1,3
6. Körner:		
Weizen	13,16	12,66
Roggen	14,94	13,31
Hafer	12,52	12,66
Gerste	13,07	12,09
Mais	12,38	9,94
Reis	12,54	8,38
Hirse	14,0	14,5
Trespe	14,12	8,89
Buchweizen	12,77	10,06
Erbsen	13,92	22,72
Bohnen	16,16	24,88
Gartenbohnen	14,8	26,3
Linsen	12,68	23,97
Lupinen (gelbe)	12,61	35,32
„ (blaue)	13,75	21,29
Futterwicken	13,82	27,97
Serradella	8,86	21,95
Eicheln, geschält	23,96	4,84
„ ungeschält	38,47	3,27
Kastanien, geschält	48,98	3,13
„ ungeschält	48,98	6,28
Lein	12,15	22,36
Raps	11,0	19,4
Hanf	12,2	16,3
Mohn	14,7	17,5
Madia	8,4	32,9
Leindotter	8,4	23,5
Sesam	4,5	18,9
Baumwollensamen	8,28	22,78
Palmkerne	7,63	8,44
Chinesische Oelbohnen	6,91	38,29

Name der Pflanze oder des Pflanzentheils	Procente an Wasser	Procente an Proteïnsubst.
7. Fleischige Früchte:		
Stachelbeeren	86,0	0,5
"	trockene Subst.	3,57
Johannisbeeren	85,0	0,45—0,77
"	trockene Subst.	3,0—5,13
Erdbeeren	87,0	0,619
"	trockene Subst.	4,76
Himbeeren	83,8	0,546
"	trockene Subst.	3,37
Brombeeren	86,4	0,51
"	trockene Subst.	3,75
Weintrauben	79,977	0,832
"	trockene Subst.	4,155
Kirschen	75,37	0,903
"	trockene Subst.	3,67
Mirabellen	82,236	0,197
"	trockene Subst.	1,11
Reineclaude	80,841	0,477
"	trockene Subst.	2,49
Pflaumen	88,751	0,475
"	trockene Subst.	4,22
Aprikosen	84,966	0,832
"	trockene Subst.	5,53
Pfirsiche	84,966	0,832
"	trockene Subst.	5,534
Apfel (engl. Reinette)	82,029	0,520
" " "	trockene Subst.	2,90
" (Taffetas blanc)	85,030	0,220
" " "	trockene Subst.	1,47
Rothbirne	83,950	0,260
"	trockene Subst.	1,62
8. Gewerbliche Abfälle:		
a. der Mehlfabrikation:		
Weizenaftermehl	13,94	15,23
Futtermehl	11,54	13,88
Gerstenfuttermehl	12,52	10,80
Graupenabfall	12,11	11,08
Reismehl	9,94	10,89
Roggenkleie	11,61	14,69
Weizenkleie	12,80	13,82
Weizengrieskleie	10,71	14,04
Dinkelkleie	12,61	15,12
Buchweizenkleie	16,00	16,74
Erbsenkleie (Schalen)	12,98	7,14
b. Abfälle der Brennerei und Bierbrauerei:		
Malzkeime	10,09	24,18
Biertreber	77,65	4,62
Roggenschlempe	92,16	1,64
Kartoffelschlempe	95,03	1,28
Schlempe aus Hefefabriken	96,74	0,73

(Zu 7.: nach Fresenius; die Zahlen beziehen sich auf das Fruchtfleisch ohne die Kerne.)

Name der Pflanze oder des Pflanzentheils	Procente an	
	Wasser	Proteïnsubst.
Maisschlempe	90,61	1,98
Melasseschlempe	91,86	2,04
c. Abfälle aus Stärkefabriken:		
Kartoffelfaser	85,5	1,0
Kartoffelpulpe	86,11	0,68
Rückstände	94,79	0,36
Weizenschlempe	89,20	1,38
Reisschlempe, halbtrocken	48,29	9,69
Maisschlempe, "	14,87	14,25
Weizentreber	74,02	4,35
d. Abfälle aus Zuckerfabriken:		
Rübenmelasse	18,33	8,67
Preßrückstände	71,77	1,91
Centrifugenrückstände	82,0	1,0
Diffusionsrückstände (frisch)	92,86	0,59
" (nachgepreßt)	88,08	0,97
Rübenschabsel	82,91	1,28
e. Rückstände aus Oelfabriken: (Der Vollständigkeit wegen sind die bereits S. 112 gegebenen Zahlen hier wieder mit aufgeführt.)		
Leinkuchen	12,19	29,48
Leinmehl	12,00	32,72
Rapskuchen	11,34	31,59
Rapsmehl	8,51	33,14
Rübsenkuchen	12,43	28,31
Rübsenmehl	7,20	36,80
Hanfsamenkuchen	9,91	29,84
Leindotterkuchen	11,77	33,10
Mohnkuchen	11,45	31,91
Sesamkuchen (weißer)	12,45	36,57
" (schwarzer)	10,51	33,19
Palmkernkuchen	10,53	16,89
Palmkernmehl	10,47	18,43
Buchelkuchen (mit Schale)	16,10	18,15
" (entschält)	12,5	37,1
Erdnußkuchen (mit Hülse)	9,86	30,96
" (ohne ")	10,64	44,35
Baumwollensamenkuchen (mit Hülse) . . .	11,28	23,63
" (ohne ") . . .	11,23	38,77
Cocosnußkuchen	9,39	20,24
Madiakuchen	11,2	28,1
Nigerkuchen	11,47	33,12
Candlenutskuchen	7,22	54,38
Sonnenrosenkuchen	10,00	36,55
Maiskeimkuchen	10,75	13,49
Olivenpreßkuchen	13,76	6,02
Cacaokuchen	11,19	17,83
Mandelkuchen	9,69	41,28
Kuchen aus chinesischen Oelbohnen	12,82	45,93

§. 263. Aus vorstehender Tabelle lassen sich leicht manche allgemeine Folgerungen ziehen. Was zunächst die Fruchtorgane betrifft, so sind die Samen weit stickstoffreicher als die Pericarpialtheile. Dies spricht sich namentlich deutlich aus in dem fleischigen Pericarpium der Beerenfrüchte und anderen Obstes, wobei der Proteïngehalt der trocknen Substanz bis 1,5 (Birnen und Aepfel) heruntergeht und höchstens auf 5,53 Procent (Pfirsiche und Aprikosen) steigt. Unter den Samen hat man den geringsten Gehalt an Proteïnsubstanzen bei Eicheln, den größten bei Hülsenfrüchten, nämlich durchschnittlich ungefähr doppelt so hoch wie bei Getreide, gefunden. Von den gewöhnlichen, zur menschlichen Nahrung dienenden mehligen Samen ist der Reis am stickstoffärmsten; sein Gehalt an eiweißartigen Verbindungen ist nur $^2/_3$ von demjenigen des Getreides und $^1/_3$ von dem der Hülsenfrüchte. Unter den einheimischen Getreidearten gilt der Weizen im Allgemeinen als die stickstoffreichste; dieses Verhältniß ist jedoch nicht als ein durchgängig zutreffendes anzunehmen. Bemerkenswerth ist der Unterschied im Gehalte an Proteïnsubstanz bei einem und demselben Samen, je nach der Varietät, der Bodenbeschaffenheit, Düngung und dem klimatischen Einflusse. So z. B. geht nach Péligot der Proteïngehalt des Weizens bei den weißesten feinmehligen Sorten bis auf 10 Procent herab, und bei den glasigsten (Triticum polonicum und compositum) auf resp. 21,5 und 20,6 hinauf. Sommerweizen ist im Allgemeinen stickstoffreicher als Winterweizen. Je mehr ein Boden diejenige Beschaffenheit hat, wonach man ihn als sogenannten geborenen Weizenboden ansieht, um so mehligeres, d. i. amylumreicheres und stickstoffärmeres Korn producirt er. Ueber den Einfluß der Düngung auf den Proteïngehalt hatte man früher auf Grund der älteren Hermstädt'schen Versuche, welche mit unzulänglichen analytischen Hülfsmitteln ausgeführt waren, übertriebene Vorstellungen. Es ist zwar ganz richtig, daß diejenige Art von Düngung, welche ein zu geiles Wachsthum der Pflanze verursacht, auf glasigere, minder mehlige Beschaffenheit des Kernes hinwirkt; dies erklärt sich aber nicht etwa einfach aus der nur mit großen Beschränkungen zulässigen Annahme, daß die Pflanze von einem Elementarbestandtheile eine relativ um so größere Menge assimilire, je reichlicher er ihr in ihrer Nahrung dargeboten wird, sondern ist vielmehr aus dem Begriffe des geilen Wachsthums herzuleiten, welches mehr auf Vermehrung und Wachsthum der Zellen, als auf Erzeugung und Ablagerung von Kohlehydraten in denselben gerichtet ist. Da die Erzeugung von solchen Verbindungen auch durch allgemeine unvollkommene Ernährung gehemmt wird, so kann auch Sterilität des Bodens, überhaupt das den Bedingungen des geilen Wachsthums entgegenstehende Extrem, diejenige unvollkommene Ausbildung der Körner verursachen, wobei der größere Stickstoffgehalt derselben nur ein Ausdruck für die verminderte Ablagerung von Stärke ist. — Da die Zellschichten im Getreide, in welchen die Proteïnstoffe besonders reichlich abgelagert sind, sich dicht unter der Oberhaut befinden, so erklärt es sich leicht, daß im Stickstoffgehalte die Kleie das Mehl übertrifft, und daß das gröbere Brod sich vor dem feineren, aus möglichst kleiefreiem Mehle bereiteten darin auszeichnet. Die Kleie

ist als Futtermittel, welches den geringeren Gehalt anderen Futters an eiweißartigen Stoffen compensiren soll, längst geschätzt gewesen, und neuerdings zu einer nach weiteren Kreisen hin zugänglichen Handelswaare geworden, deren Werth vorzugsweise nach dem Stickstoffgehalte bemessen werden muß, da sie an anderweitigen, für die thierische Ernährung in Betracht kommenden Bestandtheilen um so weniger enthält, je vollkommener die Mehlfabrikation war, deren Abfall sie ist. Ihr Stickstoffgehalt variirt aber innerhalb so weiter Grenzen, daß die eine Sorte fast doppelt so viel werth sein kann als die andere; es dürfte daher eine Untersuchung derselben niemals unterbleiben, wenn es sich um einen Fütterungsversuch oder auch nur um Entscheidung für das eine oder das andere Futtermittel nach Maßgabe des Preis- und Werthsverhältnisses handelt. Es kann deshalb dem Landwirthe nicht dringend genug empfohlen werden, vor dem Ankaufe von Futtermitteln diese einer chemischen Analyse unterwerfen zu lassen, und es kann die bereits von verschiedenen Versuchs-Stationen getroffene Einrichtung nicht genug empfohlen werden, wonach dieselben eine Controle über den Handel mit Futtermitteln ausüben, wie dies mit dem Düngerhandel schon seit längerer Zeit der Fall ist. — Unter den unmittelbaren Erzeugnissen landwirthschaftlicher Pflanzenproduktion sind die Samen der Leguminosen durch den größten Gehalt an Proteïnverbindungen ausgezeichnet; er beträgt durchschnittlich das Doppelte von demjenigen des Getreides. Am niedrigsten steht in dieser Beziehung der saftige Theil des Obstes und der Beerenfrüchte, denen daher, sofern sie als Nahrungsmittel dienen, eine entsprechende, außerdem aber aus ihrem Gehalte an Säuren, Zucker und Proteïnsubstanzen herzuleitende Bedeutung beigelegt werden muß.

Die Zahlen der Tabelle, welche die Stengel- und Blattgebilde und unterirdischen Pflanzentheile betreffen, belehren über den im Allgemeinen großen Unterschied im Stickstoffgehalte dieser Pflanzentheile und bei jeder Pflanze, je nach dem Entwickelungsstadium derselben und den anderen, bereits oben angedeuteten Verhältnissen. Diese Verschiedenheiten mahnen wiederum dringend zur Benutzung der Hülfe, welche die chemische Analyse darbietet, um den wirklichen Werth der Bodenprodukte, so weit er sich aus ihrer Zusammensetzung beurtheilen läßt, festzustellen und erst hieraus die richtigen Normen zu ihrer Behandlung und Benutzung zu entnehmen. Es ist zwar jedem praktischen Landwirth bekannt, daß das Getreidestroh einen weit geringeren Futterwerth hat, als Heu, und daß letzteres von sehr ungleicher Güte ist, je nach dem Boden, nach den Pflanzenarten, welche es lieferten, nach der Zeit des Mähens und der Art des Werbens; einen genauen Zahlenausdruck für solche Verschiedenheiten können wir aber nur durch die auf jeden einzelnen Fall angewandte chemische Untersuchung gewinnen, und werden daher die Zahlen der Tabelle nur als ungefähr zutreffende Mittelzahlen annehmen dürfen. Vergleichen wir beim Klee den Stickstoffgehalt der Blätter mit demjenigen der Stengel, und finden wir, daß jener das Doppelte von diesem beträgt, so giebt uns dies einen viel genaueren Maßstab zur Beurtheilung des Verlustes, den wir bei einer den Abfall der Blätter begünstigenden schlechten Werbung des

Kleeheues erleiden, als wenn wir den Verlust nur nach dem Gewichtsunterschiede bemessen wollten. Zeigt sich beim Stroh der obere Theil stickstoffreicher als der untere, so werden wir besser thun, jenen zu verfüttern, den anderen zum Einstreuen zu benutzen, als das ganze Stroh zu beiderlei Zwecken zu verwenden.

Ueber den nach Maßgabe der größeren Ueppigkeit des Wachsthums einer Pflanze vermehrten Stickstoffgehalt derselben haben Ritthausen und Scheven vergleichende Beobachtungen an Gerste, Hafer, Weizen und Wicken angestellt. Gerstenpflanzen, am 16. Juni geschnitten, zeigten, durch kräftige Düngung zu üppigem Wachsthum und dunkelgrüner Färbung der Blätter gebracht, 16,13 Procent Proteïnverbindungen in der trocknen Substanz, auf ungedüngtem Boden gewachsen und gelblichgrün aussehend nur 9,15 Procent; von Hafer, den 25. Juni geschnitten, enthielten üppig gewachsene, dunkelgrün aussehende Pflanzen in der trocknen Substanz 12,42 Proc., gelblichgrün aussehende 6,59 Proc. Proteïnverbindungen; die trockene Substanz von Wickenpflanzen, welche unter ungünstigen Bedingungen gewachsen und den 25. Juni 1854 geschnitten waren, enthielt 19,9 Proc., von solchen, welche kräftig entwickelt und am 9. Juli 1858 geschnitten waren, 26,18 Proc. Proteïnsubstanzen. Aehnliche Differenzen wiederholten sich noch bei zwei anderen, mit Wicken angestellten Versuchen: der Stickstoffgehalt betrug das eine Mal 2,62 und 3,00, bei dem anderen Versuche 2,52 und 3,94 Proc.

§. 264. Eine theoretisch und praktisch gleich wichtige Frage betrifft das relative Verhältniß der näheren Bestandtheile, insbesondere der Stickstoffverbindungen, nach Maßgabe des Entwickelungsstadiums der Pflanze und ihrer einzelnen Organe. Dieselbe läßt sich einfach dahin beantworten: daß der Stickstoffgehalt aller Blatt-, Stengel- und Wurzelgebilde um so größer ist, in je jüngerem Stadium sie sich befinden. Belehrend sind hierüber besondere Versuchsreihen, welche theils vom pflanzenphysiologischen, theils vom agriculturchemischen Gesichtspunkte an verschiedenen Gewächsen unternommen wurden. Bereits pag. 41 wurden die Resultate einer im Jahre 1845 im physiologischen Institute zu Jena von Schleiden und Schmid angestellten Untersuchung über das Verhältniß der organischen und unorganischen Substanz in der Futterwicke in verschiedenen Wachsthumsperioden mitgetheilt. Diese Untersuchung erstreckte sich, wie aus der a. a. O. mitgetheilten Tabelle ersichtlich ist, auch auf die Elementarbestandtheile der organischen Substanz, und zeigt, daß, während sich die absolute Menge des Stickstoffs in der Pflanze von der ersten Periode (ebenso vom Samenzustande) bis zur vierten fast um das 32fache vermehrt, seine relative Menge im Stengel während derselben Zeit sich von 9,11 auf 2,36 Procent vermindert. Der in der jüngsten Periode beobachtete Stickstoffgehalt von 9,11 Procent entspricht einem Procentgehalte von 56,9 Proteïnverbindungen, vorausgesetzt, daß der Stickstoff nur in dieser Form vorhanden ist; müßten wir aber auch einige Procente Asparagin oder eine ähnliche Verbindung darin annehmen, so würde bei so jungen Wickenpflanzen doch mindestens die Hälfte vom Gewichte der

trockenen Masse Proteïnsubstanz sein, d. i. bei weitem mehr, als in den stickstoffreichsten Samen vorkommt.

Bei einer in den Jahren 1851 bis 1853 an der Haferpflanze von Stöckhardt angestellten Untersuchung war das Augenmerk hauptsächlich auf die Verhältnisse des Stickstoffs gerichtet. Von den gewonnenen Resultaten mögen hier diejenigen vom Jahre 1852 mitgetheilt werden. Der Hafer war bei Tharandt auf naßkaltem, schwerem, undurchlassendem Boden nach zweijährigem Kleegrase bei vorherrschend trockner Sommerwitterung gezogen; Saatzeit den 25. Mai; Ernte den 2. September; die Vegetation war eine kräftige; die Einsammlung des zur chemischen Untersuchung bestimmten Materials geschah in 7 Perioden, und zwar in Zwischenräumen von 2—3 Wochen; Ernteertrag 990 Pfd. Körner, 1430 Pfd. Stroh und Spreu pro Magd. Morgen.

Stickstoffgehalt in Procenten trockner Substanz.

Pflanzentheile	Datum des Einsammelns, resp. Entwickelungsstadium der Pflanzen						
	d. 10. Juni 2 1/2 Z. hoch	d. 22. Juni 10 Zoll hoch	d. 6. Juli 18 Zoll hoch	d. 30. Juli Blüthe beendigt	den 13. August	den 26. August	d. 2. Sept. Zeit der Reife
Körner	—	—	—	2,89	1,46	1,92	2,00
Spreu	—	—	—	1,42	1,02	0,86	0,54
Stengel und Blätter . .	11,34	4,41	?	0,80	0,52	0,31	0,28
Wurzeln	6,65	3,57	1,00	0,58	0,45	0,48	0,35

Das Weitere über diese Untersuchung und die Folgerungen, welche der Beobachter daraus zieht, ist nachzusehen in seinem „Chemischen Ackersmann" Jahrg. 1855, Heft 2 und 3.

Aus einer Untersuchung Scheven's über die Wachsthumsverhältnisse der Gerstenpflanze vom Jahre 1855 ergaben sich die folgenden auf das Verhältniß des Stickstoffs bezüglichen Zahlenresultate. Derselbe ist in Procenten der trocknen Substanz von dem ganzen über die Erde gewachsenen Theile der Pflanze ausgedrückt.

Datum des Einsammelns, resp. Entwickelungsstadium der Pflanze.

d. 28. Juni, 34 Tage nach der Aussaat, die Pflanze 1 Fuß hoch	den 17. Juli, während der vollen Blüthe	den 30. Juli, unten Blätter vertrocknet, oberer Theil der Pflanze noch grün	d. 8. Aug. Blätter meist vertrocknet, Körner noch weich	d. 21. Aug. völlige Reife
3,061	1,725	1,483	1,121	1,290

Die nach rein landwirthschaftlichen Erfahrungen längst bekannte und zur Erzielung eines möglichst kräftigen Futters praktisch ausgebeutete Thatsache, daß alles Klee- und Grasheu um so besser nährt, je jünger es gemäht war, findet in den von verschiedenen Agriculturchemikern besonders zu diesem Zwecke angestellten vergleichenden Untersuchungen des Stickstoffgehaltes ihre Bekräftigung. Während in ganz jungem Klee, welcher vom 29. Mai bis 24. August 6 Mal gemäht war, 3,37 Proc. Stickstoff gefunden wurde, zeigte sich der Stickstoffgehalt des bei beginnender Blüthe gemähten auf 1,99 Procent vermindert. — Mit Uebergehung vieler, dieselbe Thatsache auch an anderweitigen Pflanzen bestätigenden Versuche will ich hier nur noch von Schulze's Beobachtungen über den Unterschied im Stickstoffgehalte der verschiedenen Theile der Wurzeln anführen: daß bei Weizen und Klee (wahrscheinlich bei allen Pflanzen) der Stickstoffgehalt je näher nach der Spitze der Wurzeln zu um so größer ist. Schulze fand ihn am äußersten Ende der Wurzeln bei Weizen, welcher in der Blüthe stand, 2,31, an dem obersten Theile nur 1,24; bei jungen Kleepflanzen an der Spitze der Wurzel 3,47, an dem obersten Theile der Wurzel nur 1,25 Procent der trocknen Substanz.

§. 265. Ueber den Ort in der Pflanze und diejenigen Organe derselben, welche als Bildungsherd der Proteïnsubstanzen dienen, ebenso von den Uebergangsstufen organischer Stoffe, aus denen sie zunächst entstehen, und von den äußeren physikalischen Bedingungen ihrer Entstehung, wissen wir bis jetzt erst sehr wenig. Ihr Ursprung hat bis jetzt nur von der lebenden Pflanze hergeleitet werden können; aus Combinationen anderer organischer Stoffe lassen sie sich weder künstlich darstellen, noch scheint irgendwie im thierischen Körper eine solche Metamorphose stattzufinden. Es ist anzunehmen, daß das unorganische Material, woraus sie den Stickstoff entnehmen, Ammoniak sei, mag dieses nun der Pflanze von außen zugeführt oder in ihr erst aus anderen stickstoffhaltigen Bestandtheilen der Nahrung, z. B. Salpetersäure, gebildet sein. Man schließt dies daraus, daß das Ammoniak in hohem Grade befähigt und geneigt ist, sich mit vielen organischen Stoffen zu neuen Verbindungen zu combiniren. Beim Keimen der Samen hat man keine Vermehrung der in den Cotyledonen oder im Albumen niedergelegten Mengen von Proteïnverbindungen, aber ebenso wenig eine Verminderung derselben, sondern nur eine Metamorphose, z. B. des unlöslichen Klebers in lösliches Eiweiß beobachtet. Erst mit dem Eintreten der assimilirenden Thätigkeit durch die Blätter und unter Einwirkung des Lichtes auf dieselbe beginnt die Entstehung neuer Proteïnsubstanz; dieselbe scheint jedoch nicht von der Gegenwart des Chlorophylls abhängig zu sein, denn auch in nicht grünen Organismen, wie z. B. den Hefepilzen, findet eine reichliche Vermehrung der Proteïnstoffe auf Kosten aufgenommener Ammoniumverbindungen statt.

§. 266. Im thierischen Körper ist das relative Verhältniß der eiweißartigen Stoffe zu den übrigen organischen Substanzen im Allgemeinen viel größer, als in den Pflanzen, weshalb man sie auch früher als thierische Stoffe ansah und bezeichnete. Im vorigen §. wurde

bereits erwähnt, daß sie im Thierkörper nicht gebildet werden, sondern der Pflanzenorganismus der einzige Herd ihres Entstehens sei. Alle thierischen Proteïnverbindungen sind also auf entsprechende Bestandtheile von Pflanzen zurückzuführen, welche pflanzenfressenden Thieren zur Nahrung dienten. Gleichwie die pflanzlichen Proteïnverbindungen gegen einander nur als Modificationen, ähnlich etwa wie die Kohlehydrate unter sich, anzusehen sind, so sind sie auch von denen des Thierkörpers nicht wesentlich verschieden, erleiden also, indem sie aus der Pflanze in den Thierkörper übergehen und in diesem als Bestandtheile des Blutes zu Organbestandtheilen werden, keine ihre Zusammensetzung oder ihren allgemeinen Charakter alterirende Veränderung. Nachdem man früher schon die Aehnlichkeit dieser Stoffe erkannt oder wenigstens geahnt hatte, erwarb sich Mulder das große Verdienst, dieselbe genauer festzustellen. Von den Ansichten, welche er über ihre Constitution entwickelte, und wonach er auch den Namen und Begriff Proteïnverbindungen in die Wissenschaft einführte, wird weiter unten die Rede sein. Liebig ging darauf so weit, die pflanzlichen und thierischen Proteïnverbindungen als geradezu unter einander identisch zu erklären, indem er das pflanzliche Eiweiß dem thierischen, den Kleber des Getreides dem thierischen Fibrin, das Legumin der Hülsenfrüchte dem Käsestoff der Milch verglich. Unter den stickstoffhaltigen Bestandtheilen des thierischen Körpers sind einige, z. B. Collagen, Chondrigen, Hornsubstanz, welche sowohl in der Zusammensetzung wie in den Eigenschaften jenen Verbindungen zwar nahe stehen, sich aber doch in gewissen Beziehungen von ihnen unterscheiden, und für welche unter den Pflanzenstoffen uns bis jetzt noch keine Repräsentanten bekannt geworden sind.

Allgemeine Charakterisirung der eiweißartigen Stoffe.

§. 267. In den physikalischen Eigenschaften bieten diese Verbindungen nichts Hervortretendes dar. Sie kommen in den lebenden Körpern theils gelöst, theils in fester Form vor. In vollkommen reinem Zustande sind sie geruch- und geschmacklos, farblos oder schwach gelblich gefärbt. Ihr specifisches Gewicht ist annähernd = 1,3. Sie lassen sich nicht ohne Zersetzung schmelzen, noch weniger verflüchtigen. Die löslichen, repräsentirt durch Eiweiß, Caseïn, Legumin und Blutfibrin, werden durch verschiedene Ursachen in den unlöslichen (coagulirten) Zustand übergeführt; die unlöslichen sind nicht nur in Wasser, sondern auch in den meisten anderen Flüssigkeiten, welche nicht chemisch modificirend auf sie wirken, unlöslich, quellen aber mit Wasser an, und bieten dann diejenige weichelastische oder auch schleimige Beschaffenheit dar, welche für ihre Functionen im lebenden Körper bedeutungsvoll ist. Mit diesem Verhalten steht ihre Unkrystallinität im Zusammenhange, welche jedoch nicht durchaus typisch für sie zu sein scheint, da in vielen Pflanzen sogenannte Krystalloïde vorkommen, die ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften nach zu den Eiweißkörpern gerechnet werden müssen. Von wässerigen Alkalien

werden sie beim Erwärmen gelöst, die Auflösung zeigt aber, selbst wenn sie möglichst viel Proteïnsubstanz enthält, noch alkalische Reaction; der durch Säure hervorgebrachte Niederschlag ist in der Zusammensetzung mehr oder weniger modificirt. Zu den Lösungsmitteln, von welchen es zweifelhaft ist, ob sie in gewissem Grade zersetzend einwirken, gehören concentrirte Essigsäure und Phosphorsäure; für einige dieser Verbindungen dienen auch die gewöhnlichen Pflanzensäuren und sehr verdünnte Mineralsäuren als Lösungsmittel. In allen diesen sauren Lösungen werden durch gelbes sowohl wie rothes Blutlaugensalz Niederschläge hervorgebracht, wodurch sich die Proteïnverbindungen von gewissen anderen, ihnen nahestehenden thierischen Substanzen unterscheiden. Die Auflösung der Proteïnsubstanzen in heißer concentrirter Salzsäure färbt sich beim Kochen unter Luftzutritt prachtvoll violett. Als Erkennungsmittel, welche freilich auch auf verwandte Stoffe ähnlich reagiren, ist die durch Erwärmen mit starker Salpetersäure hervorgebrachte intensiv gelbe Färbung, ferner die durch Jod bewirkte braune Färbung, auch der beim Erhitzen auftretende Geruch nach angesengten Haaren oder Federn, besonders aber das nach dem Urheber benannte Millon'sche Reagens zu erwähnen, welches man erhält durch Lösen von 1 Theil Quecksilber in 1 Theil concentrirter Salpetersäure und Verdünnen mit dem doppelten Volum Wasser; mit einer Proteïnsubstanz erwärmt, bewirkt es eine intensiv rothe Färbung der Lösung. Eine ähnliche, später ins Violette übergehende Färbung zeigt sich, wenn Proteïnstoffe mit starker Schwefelsäure in Berührung sind und dann Zuckerlösung hinzukommt. Letzteres Verhalten bieten auch Galle und fette Oele dar; auf erstere angewandt, ist es die sogenannte Pettenkofer'sche Gallenprobe.

An elementaren Bestandtheilen enthalten die eiweißartigen Stoffe außer Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff noch kleine Mengen Schwefel; die kleinen bei der Analyse gefundenen Mengen von Phosphor scheinen nicht der organischen Substanz als solcher anzugehören, sondern der Phosphor scheint in der Form von Phosphorsäure in den betreffenden Eiweißstoffen vorhanden zu sein. Wie wenig die verschiedenen Repräsentanten dieser Abtheilung in dem procentischen Verhältniß der einzelnen Hauptelemente von einander abweichen, ergiebt sich aus nachstehender Zusammenstellung der zuverlässigsten, darüber bekannt gewordenen Analysen.

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Schwefel	Phosphor
Eiweiß aus:						
Weizen . . .	53,12	7,18	20,55	17,60	1,55	
Gerste . . .	52,86	7,23	22,98	15,75	1,18	
Lupinen . .	52,63	7,46	21,91	17,24	0,76	
Erbsen . . .	52,94	7,13	21,75	17,14	1,04	
Saubohnen .	54,33	7,19	21,22	16,37	0,89	
Kartoffeln . .	53,1	7,2	23,13	15,6	0,97	
Roggen . .	54,74	7,77	21,64 + S	15,92	—	
Blut . . .	53,0	7,1	22,9	15,6	1,1	0,3
Fleischflüssigkeit	53,2	7,0	22,5	15,7	1,6	
Eiern . . .	53,4	7,0	22,1	15,5	1,6	0,4
Eigelb . . .	52,3	7,2	23,2	15,1	1,2	1,0
Pflanzenleim .	53,8	7,0	22,8	15,5	0,9—1,0	
Pflanzenfibrin .	53,6	7,2	22,5	15,6	1,1	
Blutfibrin . .	52,5	6,9	23,0	15,5—17,6	1,1—1,3	
Fleischfibrin . .	54,0	7,0	22,0	15,5—16,2	1,1—1,5	
Käsestoff . . .	53,7	7,1	22,6	15,6	0,9—1,0	
Legumin . . .	50,7	6,6	23,8	15,7—18,7	0,3—0,8	1,0—2,0
Avenin . . .	52,5	6,9	23,5	16,6	0,56—1,11	0,81—1,0

Noch größere Uebereinstimmung in der Zusammensetzung, daneben auch in dem sonstigen chemischen Verhalten und den physikalischen Eigenschaften, bieten die aus den verschiedenartigsten eiweißartigen Stoffen hergeleiteten Zersetzungsprodukte, welche man erhält, wenn man die ursprüngliche Verbindung in verdünnter ($^1/_2$- bis 2procentiger) Kalilauge löst, die Lösung einige Stunden bei 50—60° digerirt und darauf durch Essigsäure neutralisirt. Der so gefällte, darauf durch Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Aether gereinigte Stoff war schon im Jahre 1837 Gegenstand einer sehr ausführlichen Untersuchung des holländischen Chemikers Mulder, welcher ihn als die allen eiweißartigen Verbindungen zu Grunde liegende und gemeinschaftliche Elementargruppe ansah; er gab ihm, als dem ersten und wichtigsten Materiale für die Verrichtungen der thierischen Processe, den Namen Proteïn (von πρωτευω, ich nehme den ersten Rang ein). Die von Mulder über die Natur dieses Proteïns und seiner Beziehungen zu den eiweißartigen Stoffen aufgestellten Ansichten fanden zuerst bei den übrigen Chemikern ungetheilten Beifall. Indem man nicht nur die Existenz des Proteïns anerkannte, sondern auch zugleich der Ansicht Mulder's beitrat, daß jene Stoffe Verbindungen von Proteïn mit verschiedenen Mengen von Schwefel und Phosphor, auch wohl phosphorsauren Salzen seien, erschien der Name Proteïnverbindungen für die eiweißartigen Substanzen als richtig bezeichnend. Diese Bezeichnung ist auch noch beibehalten worden, nachdem gegen die Mulder'sche Auffassung von der Natur des Proteïns, ja selbst gegen die Existenz des letzteren, durch Liebig und einige seiner Schüler gewichtige

Bedenken geltend gemacht waren. Man braucht nur den Begriff **Proteïnverbindungen** anders zu definiren, um jedes Bedenken gegen die Beibehaltung einer Bezeichnung, welche nun einmal in die Wissenschaft eingeführt ist und an die großen Verdienste ihres Urhebers erinnert, so lange abzulehnen, bis wir über die eigentliche Natur der so unter einem einfachen Ausdruck zusammengefaßten und ihrer physiologischen Bedeutung nach jedenfalls in erster Linie stehenden organischen Stoffe genauer unterrichtet sein werden.

Bei der großen Schwierigkeit, die Eiweißstoffe in wirklich reiner Form zu erhalten, ist die Abweichung in der durch die Analyse gefundenen Zusammensetzung leicht erklärlich; ebenso müssen natürlich auch die auf Grundlage der Analysen aufgestellten Formeln verschieden sein. Wenn sich nun so noch nicht einmal eine Formel für die empirische Zusammensetzung aufstellen läßt, so ist es noch viel weniger möglich, durch eine Formel die Constitution der Proteïnstoffe auszudrücken. Das hohe Molekulargewicht sowie die Zersetzungsprodukte scheinen darauf hinzudeuten, daß wir es hier nicht mit einfachen Verbindungen sondern mit Gemengen mehrerer zu thun haben; wahrscheinlich sind stickstofffreie Verbindungen mit stickhoffhaltigen gemengt, wenigstens scheint dies aus der Natur der Zersetzungsprodukte hervorzugehen. Sogar der Schwefel scheint in verschiedener Verbindungsform vorhanden zu sein. Wirken nämlich in der Wärme wässerige Alkalien auf Eiweißstoffe ein, so wird ein Theil des Schwefels an das Alkalimetall gebunden, während ein anderer Theil desselben in der Verbindung bleibt. So fand **Fleitmann** in dem Bluteiweiß 1,3 Procent Schwefel, hiervon zeigten sich nach der Behandlung mit Kalilauge als an diese abgetreten 1,0; von 1,2 Schwefel im Fibrin gingen 0,5 an das Kali, von 0,9 Theilen im Caseïn dagegen nur 0,07. Auch schon im äußeren Verhalten bietet das aus der alkalischen Lösung durch Essigsäure gefällte Proteïn Verschiedenheiten dar, je nachdem es aus der einen oder der anderen Proteïnsubstanz dargestellt ist: Eiweiß und Fibrin geben einen käsig-flockigen Niederschlag, die aus Caseïn dagegen gefällte Masse ist im feuchten Zustande klebrig zusammenbackend. Nach dem Trocknen bei 100° erscheinen diese Niederschläge gelblich weiß gefärbt, hornartig durchscheinend und spröde. Aehnlich dem Schwefel scheint auch der Stickstoff in zweifacher Form gebunden zu sein, denn beim Kochen von Proteïnstoffen mit Barythydrat wird nur ein Theil des in der Verbindung vorhandenen Stickstoffs in Ammoniak übergeführt.

§. 268. Ueber die Zersetzungsprodukte, welche sich unter verschiedenen Einflüssen aus Proteïnverbindungen bilden, mag noch Folgendes bemerkt werden. Kocht man Proteïnsubstanzen mit concentrirter Kalilauge, so lange sich noch Ammoniak entwickelt, so geben Säuren nachher keinen Niederschlag mehr mit der Flüssigkeit; es findet sich in dieser ein Gemisch verschiedener Stoffe gelöst, darunter Leucin, Ameisensäure ꝛc. Noch weiter eingreifend ist die durch Schmelzen der Proteïnsubstanzen mit Kalihydrat bewirkte Zersetzung: unter Aufschäumen entwickelt sich reichlich Ammoniak, später Wasserstoffgas und ein flüchtiger, nach Fäces

riechender Körper, wobei die zuerst dunkelbraun gefärbte Masse eine gelbe Farbe annimmt. Unterbricht man dann die Erhitzung, so enthält der Rückstand an näher untersuchten Gemengtheilen Leucin, Tyrosin, mehrere flüchtige Fettsäuren, Benzoësäure, zuweilen auch Asparaginsäure und Glutaminsäure. Beim Kochen mit Schwefelsäure entstehen dieselben Produkte. Salpetersäure erzeugt neben Oxalsäure und Zuckersäure die gelbe, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche, in Alkalien und alkalischen Erden mit rothbrauner Farbe lösliche Xanthoproteïnsäure; Königswasser erzeugt Fumarsäure, Oxalsäure und Chlorazol. Werden Proteïnstoffe mit Brom und Wasser unter Druck behandelt, so entstehen, außer Bromanil, Bromoform, Bromessigsäure und anderen Bromderivaten, Capronsäure, Oxalsäure, Asparaginsäure, Melaminsäure, Leucinimid, Ammoniak ꝛc.

Von den durch oxydirende Einwirkungen verursachten Zersetzungen der Proteïnstoffe sind besonders diejenigen untersucht, wobei Schwefelsäure und Braunstein als oxydirendes Agens dienen. Die bei der Destillation jener Gemische übergehenden Produkte sind hauptsächlich flüchtige Fettsäuren, von der Ameisensäure aufwärts bis zur Capronsäure, und die diesen Säuren zugehörigen Aldehyde, außerdem Bittermandelöl und Benzoësäure. Das relative Verhältniß dieser Produkte, welche wahrscheinlich erst aus einer secundären Zersetzung des zuerst gebildeten Leucins, Tyrosins und Glykokolls hervorgehen, ist je nach den einzelnen Proteïnsubstanzen ein verschiedenes; so liefert z. B. Caseïn das meiste Bittermandelöl, Fibrin dagegen die meiste Buttersäure und deren Aldehyd. — Ueber die durch directe Uebertragung freien Sauerstoffs entstehenden Produkte wissen wir erst sehr wenig, ebenso über die Art der Umsetzung jener Stoffe, wenn sie im Thierkörper dem allgemeinen Oxydationsprocesse unterliegen, dessen letzte Produkte in den Excreten als Harnstoff, Harnsäure ꝛc. enthalten sind.

§. 269. Die Selbstentmischung der Proteïnstoffe. Mit Wasser in Berührung zeigen sich die Proteïnsubstanzen in hohem Grade zur Zersetzung geneigt, wenn sie nicht vorher durch Hitze oder durch Alkohol, Kreosot, Sublimat und viele Metallsalze in denjenigen, so zu sagen ertödteten Zustand versetzt waren, welchen man als die coagulirte Modification bezeichnet. Dieser Begriff ist nicht sowohl auf das bloße Unlöslichwerden eines löslichen eiweißartigen Stoffes, sondern auch auf Fibrin, Globulin ꝛc. anzuwenden; denn auch diese unlöslichen Proteïnstoffe erleiden durch Kochen mit Wasser, ebenso durch Alkohol, Kreosot ꝛc. darin eine wesentliche Veränderung, daß sie der Fäulniß widerstehen, bis ein wenn auch noch so geringes Minimum eines uncoagulirten Stoffes dieser Art (im atmosphärischen Staube enthaltene Partikelchen pflanzlicher oder thierischer Theile) mit ihnen in Berührung kommt, und durch seine eigene Selbstentmischung ihnen wieder den ersten Anstoß zu einer gleichen Zersetzung giebt. Dies ist der einzig zulässige Erklärungsgrund für die Art der Conservirung von Milch, Fleischspeisen, Gemüse ꝛc. durch Einlöthen in Blechkapseln, welche nachher hinreichend lange der Siedehitze ausgesetzt werden. Verdampft man eine Eiweiß-

lösung bei einer nicht über 60° steigenden Temperatur, trocknet man überhaupt uncoagulirte Proteïnstoffe unterhalb dieser Temperatur vollständig ein, so können sie dann bis über 100° erhitzt werden, ohne in den coagulirten Zustand überzugehen. Selbst Infusorien, welche diese Behandlnng erfahren hatten, lebten bei nachheriger Anfeuchtung mit Wasser wieder auf. Ebenso wie bei uncoagulirten Proteïnstoffen das Hinzutreten von Sauerstoff nicht nöthig ist, um den ersten Anstoß zur Zersetzung zu geben, sondern nur auf die Art der Zersetzung, vielleicht auch die Beschleunigung derselben bedingend wirkt, so können mit denselben Stoffen, nachdem sie durch Erhitzen in Berührung mit Wasser in den coagulirten Zustand versetzt sind, beliebige Mengen von Sauerstoff in Berührung kommen, selbst bei den für die Selbstentmischung günstigsten Wärmegraden und sonstigen unter den gewöhnlichen Umständen fördernden Bedingungen, sie werden doch völlig unthätig bleiben, sofern die Luft ausgeglüht oder durch Schwefelsäure hindurchgegangen ist, oder die in ihr suspendirten Stäubchen auch nur durch rein mechanische Mittel aus ihr zurückbehalten sind.

Indem der Zersetzungsproceß von Proteïnsubstanzen auf die Moleküle der mit ihnen in Berührung befindlichen, zur freiwilligen Zersetzung an und für sich nicht geeigneten organischen Stoffe erschütternd wirkt, reißt er diese in den Zustand der Bewegung, welche eine Umsetzung zu neuen Verbindungen bewirkt, mit hinein. In solchem Sinne wirkend, heißen sie Fermente, und der Zersetzungsproceß selbst Fermentation. Dieselbe bietet, je nach der Beschaffenheit der zusammenwirkenden Stoffe und nach äußeren Bedingungen eine große Mannigfaltigkeit von Erscheinungen und Produkten dar. Die Milchsäure, die Buttersäure und besonders der alkoholische Gährungsproceß haben uns bereits Veranlassung gegeben, das Einzelne solcher Processe näher zu beobachten. Das Verständniß derselben wird wesentlich erschwert, wenigstens über das Gebiet der rein chemischen Forschung hinaus verlegt, wenn, wie es bei der alkoholischen Gährung der Fall ist, lebende Organismen als Erreger und Träger der fermentirenden Action dienen.

Auch im Magen und Darmkanal der Thiere erleiden die Proteïnsubstanzen der Nahrung eine dem Zwecke der Verdauung entsprechende und sowohl durch die Absonderungssäfte und Schleimhautwandungen dieser Organe, wie durch die Temperaturverhältnisse des Organismus normirte Veränderung. Die bei der Verdauung aus den Proteïnstoffen gebildeten löslichen Umwandlungsprodukte nennt man Peptone; sie unterscheiden sich von den Proteïnkörpern u. a. dadurch, daß sie von Säuren, Blutlaugensalz, den meisten Metallsalzen nicht, durch Alkohol nur bei großem Ueberschuß desselben gefällt werden. Sie reagiren schwach sauer, lenken den polarisirten Lichtstrahl nach links (sowie alle Proteïnstoffe), coaguliren in der Wärme nicht, und geben mit dem Millon'schen Reagens keine Reaction. Von den Peptonen unterscheidet man Parapepton und Metapepton. Das Parapepton oder Syntonin bildet sich aus allen Proteïnstoffen durch Einwirkung von Salzsäure, und ist wahrscheinlich das erste Umwandlungsprodukt derselben durch Einwirkung

der Magenflüssigkeit. Man erhält es durch Auflösen von coagulirtem Eiweiß in rauchender Salzsäure und Fällen mit wenig kohlensaurem Natrium. Es ist ein gallertartiger flockiger Niederschlag, unlöslich in Wasser und Kochsalzlösung; mit Säuren, Alkalien und alkalischen Erden bildet es leicht lösliche Verbindungen, aus denen es durch die meisten Metallsalze, aber nicht durch Alkohol gefällt wird. Die Metapeptone entstehen hauptsächlich bei der Verdauung des Caseïns; sie sind in Wasser schwerer löslich als die Peptone, und werden aus dieser Lösung durch Säuren gefällt; überschüssige verdünnte Säure löst sie wieder. Zu bemerken ist noch, daß Ozon die meisten Proteïnstoffe in den Peptonen sehr ähnliche Körper verwandelt. Die weiteren Verwandlungen der durch die Verdauungsflüssigkeit hervorgebrachten Peptone, nachdem sie in die Blutcirculation des Organismus übergeführt sind, ebenso wie die Bildung und Rückbildung der Organbestandtheile des thierischen Körpers, sind uns noch fast ganz unbekannt. Nur so viel können wir mit einiger Bestimmtheit behaupten, daß das Endprodukt dieser Zersetzungen der Harnstoff ist.

Die bei der Fäulniß, d. i. der unter Entwickelung stinkender Gase weiter fortschreitenden Selbstentmischung der Proteïnverbindungen auftretenden Produkte sind in der Hauptsache dieselben, welche auch bei der Behandlung jener Stoffe mit Säuren oder Alkalien entstehen, nämlich flüchtige Fettsäuren, Ammoniak, Leucin, Tyrosin, nicht flüchtige Säuren, ein nach Fäces riechender flüchtiger krystallinischer Stoff, Schwefelammonium (von letzterem namentlich herrührend der Geruch faulender Eier) ꝛc. Daß ein ähnliches Gemisch von Zersetzungsprodukten neben mehr oder weniger noch unzersetztem Caseïn und den übrigen Milchbestandtheilen in altem Käse vorhanden sei, liegt nahe.

Thierische Stoffe, welche an und für sich zu schwer verweslich sind, um sie direct als Düngungsmittel mit Aussicht auf sicheren und raschen Erfolg verwenden zu können, z. B. Lederabfälle, Haare, wollene Lumpen, Hufe ꝛc. lassen sich für Düngungszwecke am besten nach dem von Runge vorgeschlagenen Verfahren nutzbar machen, daß man sie durch alkalische Laugen auflöst und diese Auflösung durch Säuregemische neutralisirt, welche zur Aufschließung von Knochenerde gedient haben, also phosphorsaures Calcium gelöst enthalten. Als wohlfeilste alkalische Lauge dient nach Runge ein wässeriges Gemisch von Kalk und schwefelsaurem Natrium. Bei den damit angestellten Versuchen genügte einstündiges Kochen von 8 Pfd. Wolle mit 3 Pfd. Kalk, 96 Pfd. Wasser und 1 Pfd. schwefelsaurem Natrium, um die Wolle aufzulösen. Daß das schwefelsaure Natrium hierbei sich so wirksam erweist, obschon es für sich allein durch Kalk auf nassem Wege nicht zerlegt, also Natron frei gemacht wird, und eine verhältnißmäßig so geringe Menge desselben ausreicht, erklärt Runge durch die Annahme: der Kalk entziehe dem Natron die Schwefelsäure, weil das Natron die thierische Substanz vorfindet, womit es sich verbindet; diese Verbindung werde aber durch den großen Ueberschuß von Kalk wieder zerlegt, so daß die Wollsubstanz an den Kalk geht und das freigemachte Natron wieder auf neue Wolle auflösend wirken könne, und

so fort. Die Neutralisation jenes alkalischen Gemisches soll durch 8 Pfd. gebrannte Knochen, welche mit 7 Pfd. Schwefelsäure und 70 Pfd. Wasser bei 12- bis 16stündigem Erwärmen aufgeschlossen sind, bewerkstelligt werden. Nach dem Zusammenmischen bekommt man die Bestandtheile der Knochen und der Wolle in breiartiger Vereinigung, und die davon abfließende Mutterlauge, welche neugebildetes schwefelsaures Natrium enthält, kann statt einer neuen Portion des letzteren oder mit nur $^1/_3$ der ursprünglichen Menge desselben ergänzt, von Neuem gebraucht werden.

Beschreibung der einzelnen Proteïnstoffe.

1. Albumin oder Eiweiß.

§. 270. Die in Wasser löslichen Proteïnverbindungen, welche durch bloßes Erhitzen der wässerigen Lösung gerinnen, werden unter dem gemeinschaftlichen Namen Eiweiß zusammengefaßt. Mehr nach der Art des Vorkommens, als nach scharf bezeichnenden physikalisch-chemischen Charakteren, unterscheidet man als drei besondere Arten von Eiweiß: dasjenige der Eier, des Blutserums und das pflanzliche. In ihren Eigenschaften stimmen sie sehr mit einander überein, sodaß eine sichere Unterscheidung kaum durchführbar ist; wenigstens bietet das Eiweiß der Eier verschiedener Vögel Unterschiede dar, welche nicht geringer sind, als wir sie etwa an demjenigen des Blutserums gegen das pflanzliche erkennen, und letzteres scheint auch wiederum in mannigfaltigen Abänderungen zu existiren. Die Unterschiede in dem Temperaturgrade, wobei verschiedene Eiweißarten gerinnen, und die Art des Gerinnens, können ebenso gut von besonderen Modificationen der eigentlichen organischen Substanz, wie von dem Concentrationsgrade der Lösung und von beigemengten oder mit dem Eiweiß verbundenen Stoffen abhängig sein. Die Lösung des Eieralbumins wird bei 60° trübe und coagulirt bei 75°, die mit Wasser stark verdünnte aber erst bei höherer Temperatur; das Blutserum hat die Gerinnungstemperatur von 72°; dieselbe wird aber durch Beimischung von Alkalisalzen erniedrigt, durch Verdünnung mit Wasser, desgleichen durch freie Alkalien oder organische Säuren erhöht, so daß z. B. bei sehr verdünnten Eiweißlösungen eine Gerinnung erst nach starkem Aufkochen sichtbar wird. Sind letztere Stoffe in solchem Ueberschuß vorhanden, daß beim Aufkochen gar keine Coagulation erfolgt, so bildet sich beim Verdampfen der alkalischen oder sauren Lösung eine farblose Haut coagulirten Albumins. Aus neutralen oder schwach sauren Lösungen scheidet sich das Eiweiß beim Gerinnen flockig und leicht filtrirbar, aus schwach alkalischen Lösungen mehr gallertartig oder milchig ab. Letztere Lösungen reagiren nach dem Gerinnen des Eiweißes stärker alkalisch als zuvor, was sich auf folgende Weise erklärt: die Eiweißstoffe verbinden sich mit den Alkalien zu Albuminaten, in Wasser löslichen

Verbindungen, deren Lösung durch Kochen so zersetzt wird, daß eine alkaliärmere Verbindung durch Coagulation abgeschieden wird, während eine alkalireichere gelöst bleibt. Dies mag auch die Ursache des Schwefelwasserstoffgeruches sein, welchen namentlich gekochtes Eieralbumin entwickelt, da das Alkali, was vielleicht theilweise dabei frei wird, sogleich die Bildung von Schwefelnatrium bewirkt. Setzt man zu einer Eieralbuminlösung unter Umrühren nach und nach vorsichtig Alkohol, so lange noch ein flockiger Niederschlag entsteht, so zeigt sich dieser in reinem Wasser löslich, verhält sich also wie uncoagulirtes Eiweiß. Die Ueberführung in den coagulirten Zustand wird erst durch überschüssig zugesetzten Alkohol bewirkt. Von den sonstigen Fällungsmitteln, welche zugleich die Ueberführung des Eiweißes in den coagulirten Zustand bewirken, sind noch zu nennen: Kreosot, Anilin, die starken Mineralsäuren (mit Ausnahme der gewöhnlichen Phosphorsäure), Gerbsäuren und fast alle Salze der schweren Metalle. Die durch Metallsalze hervorgebrachten Niederschläge bestehen entweder aus der Verbindung eines basischen Salzes mit Eiweiß, oder sind Gemenge einer Verbindung des Eiweißes mit resp. der Säure und der Basis des Salzes. Auch die durch Mineralsäuren entstandenen Fällungen sind kein reines Eiweiß, sondern enthalten je nach der Concentration der Lösung und nach der Menge der zugesetzten Säure von letzterer mehr oder weniger gebunden. Ein Unterschied zwischen dem Eiweiß der Eier und dem des Blutserums liegt auch darin, daß das erstere durch Aether coagulirt wird, das andere nicht. — Zu den bemerkenswerthesten physikalischen Eigenschaften des Eiweißes gehört außer der bereits oben erwähnten die je nach dem Grade der Concentration und beim Eiweiß besonders hervortretende schleimige Beschaffenheit der wässerigen Lösung; ferner das Verhalten zum polarisirten Lichte: die Lösungen aller Eiweißstoffe lenken die Polarisationsebene nach links; das Eieralbumin unterscheidet sich auch darin vom Serumalbumin, daß es weniger stark polarisirt als dieses.

Reines Eiweiß darzustellen, ist bis jetzt wohl überhaupt noch nicht gelungen, denn allenthalben, wo es in dem Pflanzen- und Thierkörper vorkommt, sind ihm Salze und andere Stoffe beigemischt, von denen es durch Fällungs- und Lösungsmittel nicht vollständig befreit werden kann, ohne daß es eine gewisse Veränderung erleidet. Solche Veränderung findet auch beim Coaguliren durch Erhitzen statt und kann beim uncoagulirten Eiweiß schon eintreten, wenn man die dasselbe gelöst enthaltende thierische oder pflanzliche Flüssigkeit bei niederer Temperatur zur Trockne abdampft, indem die begleitenden Alkalien, Salze oder Säuren mit Zunahme der Concentration eine andere chemische Wirkung ausüben als in verdünnter Lösung. Eiereiweiß wird dargestellt, indem man das Weiße von Vogeleiern, mit etwas Wasser vermischt, tüchtig quirlt oder schlägt, zur Zerreißung der einfließenden Zellwände und die durch Filtriren von den ausgeschiedenen Flocken befreite klare Flüssigkeit in einem warmen Luftstrome trocknet und den trocknen Rückstand zur Entfernung des beigemengten Fettes mit Alkohol und Aether behandelt. So dargestellt ist es eine gelbliche, durchscheinende, zerreibliche Masse von 1,314 spec. Gew.

Von den beigemengten Salzen kann die Lösung größtentheils durch Dialyse befreit werden, da die Eiweißstoffe nicht die Fähigkeit haben, durch thierische oder pflanzliche Haut zu diffundiren. Ein von Aschenbestandtheilen freies, aber etwas Essigsäure enthaltendes Eiweiß erhält man auch durch Zusatz von Bleiessig zu einer filtrirten Eiweißlösung, Zersetzung des im Wasser vertheilten und zuvor ausgewaschenen Niederschlages mittelst Kohlensäure; die Spuren von Bleioxyd, welche das im Wasser sich auflösende Eiweiß enthält, werden durch Schwefelwasserstoff entfernt und das fein suspendirt bleibende Schwefelblei durch vorsichtiges Erwärmen der Flüssigkeit auf 60° niedergeschlagen, indem die bei eben beginnender Gerinnung des Eiweißes sich abscheidenden Flocken es einschließen. Die filtrirte klare Lösung hinterläßt beim Verdunsten unter 50° lösliches, aber noch schwach sauer reagirendes Eiweiß. — Das Bluteiweiß (Serumalbumin) erhält man in ähnlicher Weise aus dem Blutserum, indem man dasselbe mit 20 Theilen Wasser verdünnt, durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure oder Einleiten von Kohlensäure die das Albumin begleitenden Proteïnstoffe ausfällt, filtrirt, die Lösung vorsichtig verdunstet und auf die angegebene Weise von den Salzen befreit.

§. 271. Das Vorkommen von Eiweiß in den Pflanzen ist so allgemein, daß man nach allen bisherigen Erfahrungen annehmen kann, es existire überhaupt kein Pflanzensaft, der nicht wenigstens etwas Eiweiß gelöst enthalte und ebenso kommt es in fester Form in allen trockenen Pflanzentheilen, besonders den Samen und anderen Reservestoffbehältern, wenn auch nur in geringer Menge, vor. An der Gerinnung beim Aufkochen von Pflanzensäften oder wässerigen Auszügen kann man seine Gegenwart leicht erkennen; zuweilen scheidet es sich aber erst auf Zusatz von etwas Essigsäure aus seiner Lösung ab. Seine physiologische Bedeutung für die Pflanze geht einmal daraus hervor, daß es überhaupt eine Proteïnsubstanz, also einer von den Erregern der vital-chemischen Processe ist, und dann aus seiner Löslichkeit, wodurch es an der Bewegung der pflanzlichen Säftemasse Theil nimmt und in directer Wechselwirkung mit allen Bestandtheilen des Inhaltes der Zellen steht. Seine Mitwirkung an den für die Lebensvorgänge bedeutungsvollen physikalischen Verhältnissen des Zellenlebens (Endosmose, emulsive Beschaffenheit öliger Stoffe ꝛc.) vermögen wir noch nicht zu ermessen. Bei der technischen und ökonomischen Verwendung von Pflanzen haben wir oft Veranlassung, uns des in ihnen enthaltenen Eiweißes zu erinnern, wenn z. B. Heu verregnet, werden wir an den durch Auslaugung herbeigeführten Verlust jenes für die Veranschlagung des Futterwerthes so wichtigen Stoffes denken, und um so mehr veranlaßt werden, auf Verminderung dieses Verlustes Bedacht zu nehmen. Bei der Verarbeitung von Kartoffeln auf Stärke, der Runkelrüben auf Zucker, ist das Eiweiß in dem Safte dieser Pflanzen gleichfalls ein Gegenstand unserer Aufmerksamkeit. Selbst der Eiweißgehalt im Holze nimmt unsere Beachtung in Anspruch, wenn wir die passendste Zeit zum Fällen der Bäume als diejenige erkannt haben, wo das Holz am ärmsten von eiweißartigen

Substanzen ist, oder wenn wir Mittel anwenden, um diese Stoffe durch Auslaugung oder Coagulirung unschädlich zu machen.

Im thierischen Körper ist das Eiweiß ein Hauptbestandtheil aller derjenigen Säfte, welche dem ganzen Organismus und seinen einzelnen Theilen Stoffe zur Ernährung zuführen, also des Blutes, des Chylus, der Lymphe; ferner ist es in allen serösen Flüssigkeiten, im Zellgewebssafte, in der Fleischflüssigkeit, im Ei 2c. und in allen krankhaften Ausschwitzungen aus den Blutgefäßen (also auch in den Sekreten und Exkreten, bei Entzündungszuständen der secernirenden Flächen) enthalten. Der Gehalt des Blutserums beim Menschen an Eiweiß beträgt 7,8 bis 9,8 Procent, entsprechend gegen 85 Procent von den festen Bestandtheilen des Serums; auf das ganze Blut bezogen, ist der Eiweißgehalt desselben beim Menschen 6,3 bis 7,4 Procent, bei den meisten warmblütigen Thieren etwas geringer, nämlich höchstens 6,7 Procent. Der Chylus enthält 3 bis 6, die Lymphe ungefähr 0,5, das Weiße des Hühnereies 12 bis 13,8 Procent Eiweiß.

Neben dem Albumin finden sich im Blute besonders noch zwei proteïnartige Körper, die hier Erwähnung verdienen. Aus der Ader gelassenes Blut gerinnt sehr bald und trennt sich in eine gelbliche, das Albumin aufgelöst haltende Flüssigkeit, und eine zähe Masse, Blutkuchen genannt. Dieser Blutkuchen besteht der Hauptsache nach aus Fibrin, welches den größten Theil der Blutkügelchen mechanisch eingeschlossen enthält. Wird frisches Blut geschlagen, so scheidet sich das Fibrin ohne Blutkügelchen in faserigen Massen ab. Im lebenden Blute ist das Fibrin nicht, sondern bildet sich erst außerhalb des Körpers durch Vereinigung von zwei proteïnartigen Stoffen, die als fibrinogene und fibrinoplastische Substanz bezeichnet werden. Beide sind in Wasser und concentrirter Kochsalzlösung unlöslich, löslich dagegen in verdünnter Kochsalzlösung und in sehr verdünnter Salzsäure. Das Fibrin ist trocken eine grauweiße, zäh-elastische Masse, die beim Trocknen hart und spröde wird, in Wasser, verdünnter Salzsäure und Kochsalzlösung unlöslich ist und in letzterer stark aufquillt. — Den beiden fibrinbildenden Substanzen sehr ähnlich ist das Globulin, der eiweißartige Stoff, welcher als concentrirte (36procentige) Lösung den Inhalt in den Zellen der Krystalllinse des Auges ausmacht. Charakteristisch für dasselbe ist, daß es aus der wässerigen Lösung durch Kohlensäuregas gefällt wird; der Niederschlag löst sich wieder, wenn man aus der Flüssigkeit, worin er suspendirt ist, die Kohlensäure durch atmosphärische Luft deplacirt. Die Auflösung zerrinnt bei 75° zu einer milchigen Flüssigkeit. — Hämoglobin oder Hämatokrystallin ist der durch Krystallisirbarkeit ausgezeichnete Stoff, aus welchem der Hauptsache nach die Blutkörperchen bestehen und der sich aus dem zähflüssigen Inhalte derselben abscheidet, nachdem Sauerstoff, Kohlensäure oder Licht darauf eingewirkt haben. Es ist besonders dadurch ausgezeichnet, daß es mit Sauerstoff, Kohlenoxyd und anderen Gasen krystallisirbare Verbindungen giebt, aus denen sich aber die Gase sehr leicht wieder abscheiden. Die Farbe des sauerstoffhaltigen Hämoglobins ist hochroth, die des sauerstoffarmen dunkler; darauf beruht der Unterschied des

arteriellen und venösen Blutes. Das Hämoglobin wirkt ozonübertragend, wegen welcher Eigenschaft es beim Respirationsprocesse eine sehr wichtige Rolle zu spielen scheint. Wird eine Lösung des Hämoglobins in concentrirter Essigsäure mit etwas Chlornatrium erwärmt, so scheiden sich sehr charakteristische Krystalle von salzsaurem Hämatin, sogenannte Häminkrystalle, ab, deren Hervorrufung als sicherstes Erkennungsmittel für Blut gilt, besonders bei gerichtlichen Untersuchungen. Im Spectrum erzeugt das sauerstoffhaltige Hämoglobin zwei sehr charakteristische Absorptionsstreifen, deren Entstehung ebenfalls zur Nachweisung von Blut oder Blutflecken benutzt werden kann.

2. Pflanzenfibrin und verwandte Stoffe.

§. 272. Schon 1745 entdeckte Beccari, Professor zu Bologna, im Weizen einen eigenthümlichen Stoff, welchen er bei der Abscheidung von Stärke aus Weizenmehl durch Kneten mit Wasser als unlöslichen, zähklebrigen Rückstand erhielt und Gluten vegetabile nannte. Die erste genauere Untersuchung über das Vorkommen dieses Stoffes in der Pflanze und seine Verschiedenheit von dem vegetabilischen Eiweiß wurde von Einhof ausgeführt: er fand, daß das Gluten des Weizenmehles, von ihm Kleber genannt, aus dem Mehl anderer Getreidearten durch bloßes Auskneten mit Wasser nicht abgeschieden werden könne und daß dies auf der Löslichkeit des in den anderen Getreidearten, auch in den Hülsenfrüchten, im reifen und unreifen Stroh enthaltenen, dem Weizenkleber ähnlichen, aber vom Eiweiß verschiedenen Stoffes beruhe. Taddei, ohne diese Versuche zu kennen, unterwarf 1820 den gleichfalls nur auf mechanischem Wege durch Auskneten von Weizenmehl mit Wasser dargestellten Weizenkleber einer weiteren Untersuchung, aus der sich ergab, daß der rohe Kleber aus einem in heißem Alkohol löslichen und einem darin unlöslichen Stoff besteht; von beiden wurden die besonderen Eigenschaften, namentlich ihr Verhalten zu Alkalien und Säuren noch weiter geprüft und der in Alkohol lösliche Stoff Gliadin (von γλια, Leim), der andere Zymom (von ζυμη, Sauerteig, weil Taddei ihn für das Agens der Brotgährung hielt) benannt. Berzelius bestätigte im Allgemeinen diese Angaben, hielt aber den im Alkohol unlöslichen Bestandtheil des rohen Klebers für identisch mit Pflanzeneiweiß. Da wir aber den Begriff Eiweiß nicht dahin erweitern dürfen, daß auch in Wasser unlösliche Proteïnstoffe mit dahin gerechnet werden, selbst wenn sie in ihrem Verhalten dem coagulirten Eiweiß sehr ähnlich sein sollten, so änderte später Liebig den Namen um in Pflanzenfibrin, um damit auszudrücken, daß der Stoff mit dem thierischen Faserstoff (Thierfibrin) identisch sei. Obschon nun diese Identität keineswegs vorhanden ist, die Aehnlichkeit vielmehr nur durch das gleichzeitige Vorhandensein von Pflanzenleim bedingt ist und die Uebereinstimmung in der elementaren Zusammensetzung den Stoff nur allgemein als einen Proteïnkörper erscheinen läßt, so kann doch vorläufig dieser Name beibehalten werden. Unter Kleber verstehen wir also das

Stoffgemisch von Proteïnverbindungen, welchem das Getreidemehl es verdankt, daß es, mit Wasser angerührt, sich anders als ein bloßes Gemenge von Stärke und löslichen Substanzen verhält, daß es vielmehr mit wenig Wasser einen plastischen Teig bildet, welcher sich zu Brod verarbeiten läßt und daß beim Hinzukommen von mehr Wasser ein klebriger Brei daraus wird. Für das Weizenmehl ist es charakteristisch, daß die Theilchen jenes Stoffgemisches geneigt sind, in feuchtem Zustande zusammenzubacken und denjenigen festen Zusammenhang anzunehmen, wodurch es möglich wird, die Stärke durch Wasser dazwischen herauszukneten, während in den übrigen Mehlsorten zwar Pflanzenleim enthalten ist, welcher auch hier die Elasticität des Brodteiges bedingt, aber beim Umrühren und Kneten mit einer größeren Menge von Wasser sich mit dem begleitenden stickstoffhaltigen Körper nicht vereinigt und daher sich im Wasser vertheilt.

Die Darstellung des rohen Klebers geschieht einfach dadurch, daß Weizenmehl in ein festes, aber nicht zu dicht gewebtes Tuch gebunden und in diesem unter Wasser so lange vorsichtig geknetet wird, als sich noch Stärke aus den Poren des Tuches herausdrücken läßt; man schabt alsdann die in dem Tuche zurückgebliebene zähe Masse mit einem Holzspane herunter, ballt sie zusammen und knetet sie mit bloßen Händen in Wasser bis zur vollständigen Entfernung der mehligen Theile, welche sie noch einschloß. Sehr rasch kann man durch vorsichtiges Kauen im Munde direct aus Weizenkörnern und zwar um so leichter, je glasiger der Weizen ist, Kleber abscheiden. Wenige Körner sind dazu schon ausreichend und es kommt nur darauf an, daß, während man sie zwischen den Zähnen zermalmt, durch den Speichel die Stärke fortgespült, die zurückbleibende immer plastischer werdende Masse aber nicht mit verschluckt wird; bemerkt man, daß sie den gehörigen Grad von Elasticität erlangt hat, so knetet und ballt man sie noch zwischen den Fingern unter Wasser, um die Reinigung besonders von den eingemengten Hülsen zu vollenden. Der auf diese oder die zuvor beschriebene Art dargestellte Kleber ist grauweiß gefärbt, fast geruch- und geschmacklos, läßt sich vermöge seiner Plasticität und eines gewissen Grades von Elasticität zu dünnen, glatten Häuten oder Fäden ausdehnen und haftet dabei nicht an den Fingern. In diesem frischen Zustande schließt er eine große Menge Wasser ein, durch dessen Gegenwart sein mechanisches Verhalten wesentlich bedingt ist. Durch Austrocknung nimmt er spröde, hornartige Beschaffenheit an, wird gelblich gefärbt und durchscheinend. Das Pulver quillt mit Wasser befeuchtet auf und erlangt dadurch die frühere Beschaffenheit annähernd wieder. Da der Kleber ein Gemenge von verschiedenen Stoffen ist, so leitet sich sein chemisches Verhalten von den besonderen Eigenschaften und den relativen Mengen dieser Stoffe her. Bis jetzt unterscheidet man im Kleber Gliadin oder Pflanzenleim, Glutenfibrin, Mucedin und Glutencaseïn. Daß aus dem Weizenmehle die Abscheidung des Klebers am besten gelingt, hat darin seinen Grund, daß der Weizen am reichsten an Gliadin ist; aus gliadinarmen Getreidearten läßt sich kein Kleber mechanisch abscheiden.

§. 273. Gliadin oder Pflanzenleim ist derjenige Bestandtheil des Klebers, welchem dieser vorzugsweise seine charakteristischen Eigenschaften verdankt. Man hat das Vorhandensein des Pflanzenleims hauptsächlich nur in den Samen der Cerealien genauer beachtet, wahrscheinlich gehört er aber zu den allenthalben in den Pflanzen vorkommenden Stoffen, und würde unter den in Wasser, Aether, fetten und ätherischen Oelen unlöslichen Bestandtheilen des Alkoholextractes zu suchen sein. Er wird am besten aus Weizenkleber dargestellt, indem man diesen zuerst mit kaltem Alkohol erschöpft, den ungelöst bleibenden Rückstand in Kali löst und die geklärte Lösung mit Essigsäure fällt. Der Niederschlag wird mit Alkohol bei 80° ausgezogen; beim Erkalten des Auszuges scheidet sich unreines Gliadin als zähe, schleimige Substanz aus, welche durch wiederholtes Lösen in verdünnter Essigsäure, Fällen mit Kali und Auswaschen mit Alkohol und Aether gereinigt wird. Der Pflanzenleim hat im wasserhaltigen Zustande eine sehr zähe, schleimige Consistenz; beim Verdampfen der alkoholischen Lösung bleibt er als gelblichweiße, hornartige Masse zurück. Mit Wasser übergossen quillt der Pflanzenleim auf und löst sich dabei in geringer Menge; in kochendem Wasser löst sich etwas mehr, durch Zusatz von Alkohol erhöht sich die Löslichkeit bedeutend; am größten ist sie besonders in erwärmtem Alkohol von 60—70 Proc. Tralles; in absolutem Alkohol löst er sich nicht. In verdünnten Säuren und Alkalien löst sich der Pflanzenleim sehr leicht, so daß schon ein geringer Zusatz dieser Stoffe zum Wasser genügt, um größere Mengen aufzulösen. Schwefelsäure, Phosphorsäure und Oxalsäure lösen nur wenig Pflanzenleim auf. Aus seiner Lösung in Essigsäure und Alkalien wird der Pflanzenleim durch die meisten Metallsalze gefällt, mit denen er dabei Verbindungen eingeht; nur die Kupferverbindung löst sich in Kali mit violetter Farbe. Quecksilberchlorid fällt ihn nicht aus seinen verdünnten Lösungen. Nach Ritthausen ist der Pflanzenleim zusammengesetzt aus 52,7 Kohlenstoff, 7,1 Wasserstoff, 18,0 Stickstoff, 21,4 Sauerstoff und 0,8 Schwefel. — Ein dem Pflanzenleim sehr ähnlicher Proteïnstoff findet sich im Hafer und wird deshalb als Haferleim bezeichnet. In seiner Zusammensetzung unterscheidet er sich von dem Pflanzenleim nur durch einen doppelt so großen Schwefelgehalt, der 1,7 Procent beträgt. Mit concentrirter Salzsäure giebt er eine farblose Lösung, während der Pflanzenleim damit eine bläulich gefärbte giebt.

Das Mucedin ist außer im Weizen nachzuweisen im Roggen und in der Gerste. Man gewinnt es durch Auskochen von Weizen- oder Roggenschrot mit Alkohol. Aus der heiß filtrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten ein Gemisch von Mucedin mit anderen Proteïnstoffen ab, von denen es durch wiederholte Lösung und Fällung befreit werden kann. Das reine Mucedin bildet im feuchten Zustande eine schleimige, seidenglänzende, fadenziehende Masse, die an der Luft zu einer spröden Masse eintrocknet. In kaltem Wasser löst es sich etwas leichter als Pflanzenleim; durch längeres Kochen mit Wasser wird es in einen unlöslichen Körper verwandelt. In Weingeist von 60—70 Proc. Tralles wird es schon in der Kälte leicht gelöst, aus dieser Lösung aber durch Alkohol von

90—95 Proc. als gelblich-weiße, bröckelige Masse abgeschieden. Vom Pflanzenleim unterscheidet es sich nur durch wenig Reactionen, so z. B. giebt es schon in der Kälte mit Salzsäure eine röthlich-braune Lösung, die beim Kochen tiefbraun wird.

§. 274. Glutenfibrin, Pflanzenfibrin. Dieser Stoff ist nicht mit dem von Liebig so benannten Pflanzenfibrin zu verwechseln, mit welchem Namen er den in Alkohol unlöslichen Bestandtheil des Klebers bezeichnete, also keine reine Verbindung, sondern ein Gemenge von Glutenfibrin und Glutencaseïn. Seine Reindarstellung ist eine ziemlich schwierige, da es sich nur schwer von den es begleitenden Proteïnstoffen trennen läßt. Im frischen, noch feuchten Zustande ist es eine bräunlich-gelbe, zähe, zusammenhängende Masse, die beim Trocknen gelblich-weiß, undurchsichtig und sehr zähe wird, so daß sie sich nur schwierig pulverisiren läßt. In Wasser ist es unlöslich; beim Kochen damit zersetzt es sich theilweise und geht dabei in eine Modification über, die von verdünnten Säuren, Weingeist und Alkalien nicht gelöst wird. In nicht zu concentrirtem Weingeist (von 30—70 Proc. Tralles) löst es sich in der Hitze leicht auf, beim Erkalten scheidet es sich aber größtentheils wieder flockig ab. Seine weingeistige Lösung ist besonders dadurch charakterisirt, daß sich beim Concentriren derselben Häute von Fibrin an der Oberfläche abscheiden, die sich nach dem Wegnehmen wieder erneuern. In verdünnter Essigsäure, Salzsäure, Kali, Natron 2c. löst es sich in der Kälte leicht auf, in Schwefelsäure und Oxalsäure nur wenig; mit Ammoniak quillt es zu einer Gallerte auf. Aus den sauren Lösungen wird es durch Alkalien fast vollständig gefällt, ebenso von vielen Salzen. Seiner Zusammensetzung nach besteht es aus 54,3 Kohlenstoff, 7,2 Wasserstoff, 16,9 Stickstoff, 20,6 Sauerstoff und 1,0 Schwefel.

Aus dem Mehl von Mais läßt sich ein kleberartiges Gemisch, ähnlich wie aus Weizenmehl, durch Auskneten mit Wasser abscheiden. Durch Digeriren mit Alkohol kann man aus diesem Kleber eine dem Glutenfibrin sehr ähnliche Substanz abscheiden, die als Maisfibrin oder Zeïn bezeichnet wird. In Wasser und kaltem, verdünntem Alkohol ist es unlöslich; in starkem Alkohol löst es sich leicht und scheidet sich auch nicht beim Erkalten der heißen Lösung ab. In verdünnter Essigsäure ist es weniger löslich als das Glutenfibrin. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich ohne Färbung, und wird durch Zusatz von Wasser aus dieser Lösung nur theilweise gefällt.

§. 275. Durch die eigenthümliche Combination von Pflanzenleim mit den übrigen Proteïnsubstanzen des Klebers sind die zum Brodbacken geeigneten Getreidearten von allen anderen mehligen Früchten verschieden und ihre Anwendbarkeit zu den mannigfaltigsten Arten von Gebäcken läßt sich aus jener Stoffcombination herleiten, da diese die so wesentliche teigig-plastische Beschaffenheit des mit Wasser in entsprechendem Verhältniß angerührten Mehles bedingt. Während aus den physikalischen Eigenschaften des die Brodfrüchte zusammensetzenden Stoffgemisches der hauptsächlichste Unterschied dieser Getreidearten gegen die zum Brodbacken nicht geeigneten Mehlfrüchte hergeleitet werden darf, ist zugleich die chemische Zusammen-

setzung eine solche, daß sie dem Bedürfnisse der menschlichen Ernährung nachhaltiger als irgendein anderes Nahrungsmittel entspricht. Wenn auch der weitere Begriff „tägliches Brod" eine große Mannigfaltigkeit von Erzeugnissen der organischen Naturreiche und von sonstigen Bedürfnissen unserer physischen Existenz umfaßt, die Ernährung mit „Brod und Wasser" allein sogar als Entbehrung der zum Wohlbefinden wesentlich erforderlichen Abwechselung im Genusse verschiedener und darunter proteïnreicherer, wohl auch fetthaltiger, Speisen gilt: so ist es doch eine ebenso unleugbare Thatsache, daß das Getreide von den ältesten historischen Zeiten an bis auf unsere Tage die wichtigste Grundlage für die menschliche Ernährung bei allen civilisirten Völkern, ebenso die Cultur desselben der eigentliche Mittelpunkt der Landwirthschaft und durch diese wiederum der mächtigste Hebel der Civilisation gewesen ist. Um aus der rohen Frucht eine nahrhafte, verdauliche und wohlschmeckende Speise zu machen, müssen gewisse technische Operationen mit dem Getreide vorgenommen werden. Indem wir uns zum Verständniß dieser Processe der chemischen Zusammensetzung und der anatomischen Structur der Getreidekörner erinnern, wird uns die Unzulänglichkeit unserer Kenntniß dieser Verhältnisse, welche ebenso zu den wissenswürdigsten gehören, wie sie der Erfahrung vielfache, mit den bisherigen Mitteln der Wissenschaft nicht bewältigte Schwierigkeiten darbieten, recht empfindlich.

Der Same der Gräser, zu denen ja auch die Getreidearten (Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Mais) gehören, ist von der sehr dünnen und mit seiner Oberhaut fest verwachsenen Fruchthaut bekleidet, also nicht ein bloßer Same, sondern eine eigentliche Frucht im botanischen Sinne. Bei der Gerste und dem Hafer, sofern es die gewöhnlichen nicht nackten Varietäten sind, umschließen ihn auch die Spelzen und anderen Blüthentheil-Reste. Die beiden für uns hier wesentlich in Betracht kommenden Haupttheile des Getreidekorns unterhalb der äußeren Bedeckung sind: der an dem einen Ende liegende, durch die Oberhaut durchschimmernde Keimkörper und das Albumen oder der Eiweißkörper. Letzterer, den überwiegend größten Theil von der Masse des ausgereiften und gesunden Getreidekorns ausmachend, hat die Bedeutung des Reservestoffbehälters für die aus dem keimenden Samenkorn sich entwickelnden jungen Pflanzenorgane und besteht aus einem dünnwandigen Zellgewebe, welches die für alle Verwendungszwecke wichtigsten Bestandtheile des Getreides, also namentlich Stärke und Kleber, einschließt. Betrachtet man einen mitten durch das Getreidekorn geführten feinen Querschnitt unter dem Mikroskope, so unterscheidet man am Rande zunächst die Oberhaut der Fruchtschale als eine einfache Zellschicht, welche derjenigen der gewöhnlichen pflanzlichen Cuticulagebilde gleicht, unmittelbar darunter eine aus einer Anzahl übereinander liegender plattgedrückter Korkzellen bestehende Schicht, welche das Zellgewebe der Frucht- und Samenschale bildet. Die hierauf folgende Zellenreihe gehört schon dem Albumen an und markirt sich sowohl durch die mehr gestreckte Form der Zellen, wie durch das trüb-granulöse Ansehen des Inhaltes, welcher vorzugsweise aus kleberartiger Substanz besteht. An diese Zellschicht schließt sich nun das den eigent-

lich mehligen Theil des Getreidekorns ausmachende parenchymatische Zellgewebe an, in dessen dünnwandigen Zellen als überwiegender Inhalt Stärke hervortritt. Von der Peripherie nach dem Centrum zu nimmt das Verhältniß der Stärke zu den übrigen Bestandtheilen zu, dasjenige des Klebers und der aschegebenden Stoffe dagegen ab, so daß das feinste Mehl aus dem lockeren inneren Theile des Albumens hervorgeht.

Die chemische Zusammensetzung der Getreidearten betreffend, so haben wir bereits bei mehreren Gelegenheiten Veranlassung gehabt, von den wichtigsten näheren Bestandtheilen derselben, der Stärke und dem Kleber, auch von den aschegebenden Substanzen und dem Wasser, Kenntniß zu nehmen. Außer diesen sind noch zu nennen: Holzfaser (Cellulose, Lignin und Cuticularsubstanz), Fett und in Wasser lösliche Kohlehydrate (dextrinartige Substanz). Die mit dem Ausdrucke „Holzfaser" zusammengefaßten Stoffe befinden sich am reichlichsten in der Oberhaut und im Keimkörper, also den Theilen des Getreidekorns, welche bei der Mehlbereitung in die Kleie übergehen. Cellulose macht darunter den kleineren Theil aus; vorwaltend ist vielmehr Lignin und Cuticularsubstanz, von denen das erstere in derjenigen leichter oxydirbaren und überhaupt zersetzbaren Form vorhanden ist, welche bei der Einwirkung von mäßig starker Schwefelsäure oder concentrirter Chlorzinklösung das Material zur Bildung von Furfurol abgiebt. Die eigentliche Cellulose, wenigstens diejenige der Zellwände des Albumens, quillt, mit Wasser längere Zeit in Berührung, gallertartig auf, besonders beim Keimen des Samens, desgleichen in Verdauungs- und Gährungsgemischen, so daß sie unter diesen Einwirkungen ganz verschwindet. P o g g i a l e wandte bei einer vergleichenden Untersuchung verschiedener, als Nahrungsmittel dienender Pflanzensamen sein Augenmerk u. a. auf das Gewichtsverhältniß der Oberhaut, resp. der Hülsen und Schalen. Beim Weizen betrug das nach vorhergegangener Durchfeuchtung der Körner abgeschälte Häutchen 3,5 Proc. vom Gewichte des Korns; es enthielt 2,12 Proc. unorganische Bestandtheile, 3,4 Proc. einer stickstoffhaltigen Substanz, keinen Kleber, kein Fett, 3,8 Proc. eines in heißem Wasser löslichen Stoffes. Oberhaut und Spelzen zusammen betrugen bei der Gerste 10 Proc., beim Hafer 26,5 Proc. vom Gewichte der Körner. — Die fettigen Substanzen finden sich beim Getreide vorzugsweise in dem Keimkörper, was man daran leicht erkennt, daß derselbe auf Papier zerdrückt, einen Fettfleck zurückläßt. Ihre Gesammtmenge beträgt bei Weizen und Roggen 1—2 Proc., bei Gerste 1,3—2,8, bei Hafer 4,4—7, bei Mais 4,1—9,2 Proc. vom Gewichte der Körner. Ihre physiologische Bedeutung möchte hauptsächlich in dem Schutze zu suchen sein, welchen sie den Keimorganen darbieten, und in dem Antheile an den beim Keimen stattfindenden vital-chemischen Processen, welche sie vermitteln helfen. — Der im Wasser lösliche Theil des Getreides wird gewöhnlich als Dextrin und Zucker bezeichnet. Diese Stoffe lassen sich auch wirklich in dem Wasserauszuge des Getreideschrotes nachweisen, jedoch ist es zweifelhaft, ob sie als solche schon in dem Samen vorhanden sind, oder ob sie vielleicht erst durch eine Art von Fermentationsproceß dabei entstehen.

Von den bekannt gewordenen quantitativen Bestimmungen über das relative Verhältniß der einzelnen näheren Bestandtheile der Getreidearten (wohin im weiteren Sinne des Wortes auch Reis, Hirse und Buchweizen gerechnet seien) sind einige der zuverlässigsten nachfolgend übersichtlich zusammengestellt:

Getreideart	100 Gewichtstheile enthalten:							Analytiker
	Kleber und sonstige Proteïnsubst.	Stärke	lösliche Kohlehydrate	Fett	Holzfaser	Asche	Wasser	
Weizen aus Frankreich	14,4	63,3	bei der Stärke mit inbegriffen	1,9	4,2	1,7	14,5	Poggiale
„ „ Elsaß	14,6	59,7	7,2	1,2	1,7	1,6	14,0	Boussingault
„ „ Sachsen	11,8	64,4	1,4	2,6	2,5	1,6	15,6	Wunder
„ „ Flandern	10,7	61,0	9,2	1,0	1,8	1,7	14,6	Peligot
„ „ Odessa	14,3	59,6	6,3	1,5	1,7	1,4	15,2	„
„ „ Ungarn	13,4	62,2	5,4	1,1	1,7	1,7	14,5	„
„ „ Aegypten	20,6	55,4	6,0	1,1	1,8	1,6	14,8	„
Roggen aus Frankreich	8,8	65,5	bei der Stärke mit inbegriffen	2,0	6,4	1,8	15,5	Poggiale
„ „ „	11,6	56,5	10,2	1,9	3,5	2,2	14,1	Payen
„ „ Sachsen	9,6	56,7	6,4	2,1	8,5	3,3	16,5	Wolff
„ „ Hessen	13,6	50,5	8,9	0,9	10,1	1,8	15,0	Fresenius
Gerste	10,7	60,3	bei der Stärke mit inbegriffen	2,4	8,8	2,6	15,2	Poggiale
„	10,5	50,3	5,5	2,0	13,6	3,8	15,7	Wolff
Hafer (geschält)	11,2	61,9	bei der Stärke mit inbegriffen	6,1	3,5	3,1	14,2	Poggiale
„ (mit den Spelzen)	8,8	55,4	2,5	6,4	9,6	2,7	14,6	A. Müller
Mais	9,9	64,5	bei der Stärke mit inbegriffen	6,7	4,0	1,4	13,5	Poggiale
„ (geschält)	12,5	59,0	1,5	7,0	1,5	1,1	17,1	Boussingault
„ (ungeschält)	8,8	58,0	5,3	9,2	4,9	3,2	10,5	Hellriegel
Reis (aus Padua)	7,2	79,9	1,6	0,1	0,5	0,9	9,8	Polson
Hirse (ungeschält)	10,1	50,1	1,5	3,1	25,4	1,8	8,0	„
Buchweizen (ungesch.)	9,1	45,0	7,1	0,4	22,0	2,4	14,0	Zenneck

Ueber das Verhältniß der durch Kneten von Weizenmehl mit Wasser abscheidbaren Klebermenge zu dem gesammten Gehalte von Proteïnsubstanzen hat Millon eine vergleichende Untersuchung angestellt, aus welcher hervorgeht, daß bei verschiedenen Weizensorten der Kleber keineswegs dem Stickstoffgehalte des Mehles proportional ist. Die Versuchsresultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Weizensorte	trockner Kleber	Gesammte Proteïnsubst., aus dem Stickstoff berechnet	Stärke und Dextrin	Fett	Holzfaser	Asche	Wasser
spanischer Weizen, seit 8 Jahren bei Lille gebaut	9,9	12,06	66,6	1,56	1,80	1,57	16,5
englischer rother Weizen, seit 3 Jahren in Nordfrankreich gebaut . . .	6,0	10,35	67,8	1,59	1,74	1,44	17,1
glasiger Weizen von Lille	12,3	13,02	64,5	1,47	2,00	1,37	17,7
weißer Weizen aus Algier, nicht glasig	9,0	11,15	69,8	1,88	1,70	1,80	13,7
glasiger Weizen aus Algier	11,6	12,32	68,6	2,07	2,35	2,09	12,6
glasiger Weizen von Constantine . . .	13,9	13,05	69,4	2,10	1,58	1,77	12,1
harter glasiger Weizen von Mitidja in Afrika	16,7	13,81	67,4	2,03	2,10	2,10	12,6

§. 276. Der nächste und wichtigste technische Proceß, welchem das Getreide unterworfen wird, um es zur Verwendung als menschliches Nahrungsmittel vorzubereiten, ist das Mahlen. Dasselbe beschränkt sich entweder auf eine rein mechanische Zerkleinerungs-Operation, oder an diese schließen sich diejenigen gleichfalls mechanischen Proceduren an, wodurch eine Sonderung des Zerkleinerungsproduktes in Kleie und eigentliches Mehl, auch wohl eine Sortirung des letzteren nach verschiedenen Feinheitsgraden bewerkstelligt wird. Ein näheres Eingehen auf die technischen Details der Mehlbereitung liegt außerhalb des uns hier gesteckten Gesichtskreises. In den schon öfter angeführten Lehrbüchern der chemischen Technologie ist über diesen Gegenstand ausführliche Belehrung zu schöpfen. Außerdem bieten die überall verbreiteten Mühlwerke Jedem, der sich anschaulich darüber unterrichten will, die beste Gelegenheit dazu dar. Die eigentliche Zerkleinerung geschieht so, daß die Körner theils nur zerquetscht, theils zerrieben werden. Handelt es sich um Gewinnung feinen Mehles, also um möglichste Absonderung der die Kleie ausmachenden hülsigen Theile, so müssen letztere mehr gequetscht als zerrieben werden, jedoch so, daß sie auch möglichst vollständig die unter der Oberhaut befindlichen und derselben fest adhärirenden proteïnreicheren Zellschichten an das Mehl abgeben. Was dem Korne äußerlich adhärirte an Staub und anderen Verunreinigungen (Brand, Rost ꝛc.), mußte zuvor durch einen die Abreibung der Oberfläche erzielenden Proceß entfernt sein, ebenso wie diesem die Reinigung des Getreides von tauben Körnern und beigemengten Unkrautsämereien vorausging. Durch besondere Ventilationseinrichtungen wird es ermöglicht, die beim Zermahlen stattgefundene Erhitzung des Getreides sofort wieder zu unterdrücken, so daß die früher übliche, für die Güte und Haltbarkeit des Mehles gefährliche Netzung des Korns überflüssig geworden ist. Das Beutelgeschirr ist eine Siebvorrichtung, durch welche das Mehl von Kleie und Gries gesondert wird. Als Sieb dient ein Schlauch oder Cylinder, dessen Wände aus feinmaschig gewebtem Zeuge bestehen, und welches in heftig schüttelnde Be-

wegung versetzt ist, während das von ihm aufgenommene und abwärts geleitete Schrot hindurchgeht, so daß das Mehl in den Raum des umschließenden Kastens hineingestäubt wird. Es ist leicht begreiflich, daß der Feinheitsgehalt des Mehles von der Feinheit der gebrauchten Siebe, und die weiße Farbe zugleich von der Erfüllung derjenigen Bedingungen abhängig sei, welche dem Zerreiben der Samenhaut entgegenwirken. An der äußeren Beschaffenheit der jetzt häufig in den Handel kommenden Kleie aus größeren Kunstmühlen läßt sich erkennen, daß die Mehlgewinnung dort eine sehr vollkommene war, da solche Kleie weniger aus zerriebenen Fragmenten als aus größeren blättrigen Stücken der Fruchthaut besteht, und diese Häute an ihrer innern Fläche nur noch wenig mehlige Zellpartien aufgelagert enthalten. Die von Kleie befreiten unvollkommen zerkleinerten Fragmente des Mehlkornes heißen je nach ihrer Feinheit Grütze oder Gries, während durch mehr oder minder vollkommenes Abreiben der Haut bis zu annähernder Abrundung der Getreidekörner Graupen gebildet werden. Zum Belege für die unvollkommneren Leistungen der älteren Mühlen gegen die neueren theilt Knapp als durchschnittliche Ausbeute an Mehlprodukten mit:

von einer alten Mühle durch sechsmaliges Aufschütten erhalten:

feines Mehl .	55 Pfd.	feines Mehl .	40 Pfd.
Mittelmehl .	18 =	Griesmehl .	20 =
Schwarzmehl .	9 =	Mittelmehl .	10 =
Kleie . . .	18 =	Schwarzmehl .	5 =
Weizen	100 Pfd.	Kleie u. Verlust	25 =
		Roggen	100 Pfd.

von einer neueren Mühle zu St. Maur bei Paris:

Mehl erster Qualität	72 Pfd.
= zweiter =	3 =
= dritter =	3 =
grobe Kleie . . .	7 =
feine = . . .	10 =
schwarzes Kleiemehl .	3 =
Abgang durch Sieben	1 =
Verlust	1 =
Weizen	100 Pfd.

Wenn im Allgemeinen das aus einem bestimmten Getreide gewonnene Mehl nach Maßgabe seiner Feinheit reicher an Stärke und ärmer an Proteïnsubstanz ist, so erklärt sich dies daraus, daß diejenigen Theile des Albumens, welche jenes Verhältniß am meisten darbieten, also die inneren, lockerer sind und daher am leichtesten zu Mehl zerstäuben, während aus dem größeren Klebergehalte des der Peripherie näher liegenden Theiles eine härtere, mehr die Bildung von feinerem Gries als von eigentlichem Mehle bedingende Beschaffenheit hervorgeht. Da die eigentliche Samenhaut des Getreides keine Proteïnsubstanzen enthält, so wird

durch die Absonderung der Kleie der für das Mehl herbeigeführte Verlust an nahrhafter Substanz um so unbedeutender, je weniger mehlführende Zellen bei der Kleie zurückbleiben; es liegt also eine Uebertreibung, wenigstens etwas nur bedingt Wahres darin, wenn man dem Schwarzbrode, überhaupt den aus ungebeuteltem Weizenmehle bereiteten Speisen einen größeren Nahrungswerth beilegt, als dem Gebäcke aus Weizenmehl. In der Kleie hat Mèges-Mouriès einen eigenthümlichen Stoff entdeckt, den er Cerealin nennt. Dieser Körper soll fermentartige Wirkungen ausüben, die Stärke in Zucker verwandeln, und sehr schnell Milchsäure- und Buttersäure-Gährung veranlassen. Auch soll er die Zersetzung der Proteïnstoffe bewirken und vor allem den Kleber in Ammoniak und einen braunen gummiähnlichen Körper zersetzen, von welchem letzteren die Farbe des Schwarzbrotes herrühren soll.

Roggenkleie und Weizenkleie zeigen folgende durchschnittliche Zusammensetzung:

	Roggenkleie:	Weizenkleie:
Zellstoff . .	21,35	30,8
Stärke . .	38,19	26,11
Dextrin . .	7,79	5,52
Proteïnstoffe .	14,50	13,46
Fett . . .	1,86	2,46
Asche . . .	3,35	6,52
Wasser . .	14,55	14,07

§. 277. Durch das Verbacken des gemahlenen Getreides zu Brod erfährt dasselbe eine für die menschliche Ernährung in mehrfacher Beziehung wichtige Zubereitung, sofern es in dieser Form den Anforderungen des Wohlgeschmackes und der Verdaulichkeit weit mehr als im rohen Zustande entspricht, zugleich aber den für die universelle Verwendung nöthigen Grad von Conservirbarkeit besitzt, auch dem täglichen Bedürfnisse entsprechend sich bequem transportiren und theilen läßt. In letzteren drei Beziehungen hat es einen wesentlichen Vorzug vor denjenigen Mehlspeisen, welche durch bloßes Kochen oder eine diesem gleichwerthige Behandlung von Mehl mit Wasser dargestellt, die Bedingung der Genießbarkeit und Verdaulichkeit erfüllen; letztere ist hauptsächlich durch die Ueberführung der Stärke in den verkleisterten Zustand und durch diejenige mechanische Beschaffenheit des Gebäckes erzielt, welche der Mischung der Speise mit den Darmsäften förderlich ist. Da das Brod nur wenig Wasser enthalten darf, so ist bei seiner Bereitung dahin zu wirken, daß neben dem nöthigen Grade von Festigkeit möglichste Mürbigkeit und Lockerheit des Gebäckes erzielt werde. An dem Wohlgeschmack hat einen gewichtigen Antheil die durch dunklere Farbe, desgleichen durch den charakteristischen Brodgeruch und Geschmack sich auszeichnende lösliche Substanz, welche durch den beim Backen stattfindenden Röstungsproceß aus den dextrinartigen Bestandtheilen des Teiges hervorgebracht wird. Die Mürbigkeit und Lockerheit wird hauptsächlich bedingt durch einen in dem Brodteige eingeleiteten alkoholischen Gährungsproceß, für welchen Hefe

oder ein hefehaltiges Mehlteiggemisch (Sauerteig) als Ferment dient. Daß mit dieser Gährung je nach der sauren oder nicht sauren Beschaffenheit des angewandten Fermentes, nach der Temperatur und anderen mitwirkenden Bedingungen sich eine partielle Umwandlung der gährungsfähigen Substanz in Milchsäure und des erzeugten Alkohols in Essigsäure combinire, ist leicht begreiflich, da, wie oben erwähnt, das Mehl ursprünglich keinen Zucker, sondern nur eine zur Umwandlung in Zucker disponirte dextrinartige Substanz enthält, so muß dem einzuleitenden Gährungsprocesse jene Zuckerbildung vorausgehen oder ihn begleiten; dies geschieht schon beim Einteigen des Mehles, d. h. bei der zur Bildung des Brodteiges stattfindenden innigen Vermischung des Mehles mit dem nöthigen Quantum Wasser.

Als das richtige Verhältniß des zugesetzten Wassers ist dasjenige Quantum anzusehen, welches nöthig ist, um den in dem Mehle enthaltenen Kleber bis zum Maximum seiner Dehnbarkeit zu erweichen und die durch die spätere Erhitzung beim Backen stattfindende Ueberführung der Stärke in den verkleisterten Zustand auf das entsprechende Maß zu beschränken. Je nach der Getreideart, nach der Qualität des Mehles und nach der Sorgfältigkeit des Knetens bindet es die Hälfte bis $^3/_4$ seines Gewichtes Wasser, durchschnittlich also $^2/_3$. Durch die zähe Beschaffenheit des Teiges ist es bedingt, daß die bei der Gährung sich bildende Kohlensäure weder aus dem Teige überhaupt entweicht noch auch in demselben sich zu großen Blasen ansammelt, sondern, an allen einzelnen Punkten ihrer Freiwerdung eingeschlossen bleibend, eine feinzellige Anordnung der ganzen Teigmasse und somit die erwünschte Auflockerung bewirkt. Beim nachherigen Backen darf in dieser Anordnung der Kohlensäure keine den Grad der Auflockerung wesentlich alterirende Aenderung eintreten. Die Consistenzverhältnisse des Klebers, mithin des ganzen Brodteiges, sind nicht nur von der richtigen Wassermenge, sondern zugleich von seiner eigenen normalen Beschaffenheit abhängig; letztere kann durch Verderbniß des Mehls, durch zu starke Säuerung bei der Gährung und andere Ursachen beeinträchtigt sein, und läßt sich durch gewisse Zusätze, unter denen als der Gesundheit unschädlich eine kleine Menge Alaun, namentlich aber das von Liebig empfohlene Einteigen mit Kalkwasser genannt zu werden verdienen, corrigiren. Von wesentlichem Einflusse auf den Zuckerbildungs- und Gährungsproceß, überhaupt auf die Normirung der dem eigentlichen Backen vorausgehenden physikalisch-chemischen Umwandlung des Teiges, ist die Einhaltung des richtigen Verhältnisses der Temperatur und der Zeitdauer, außerdem aber auch die Sorgfältigkeit und die richtige Zeitfolge, womit die mechanischen Operationen des Einteigens, der Beimischung des Fermentes, der Durchknetung des bereits in Gährung übergegangenen Teiges mit einer neuen Portion Mehl und Wasser, und endlich des Auswirkens desselben zu Broden ausgeführt werden. Wenn der Teig bei dem Einsäuren eine Temperatur von 25 bis 30° R. haben soll, so muß das Mehl schon vorher auf mindestens 15° R. erwärmt sein, damit das zum Einteigen dienende Wasser, dessen Menge ja eine beschränkte ist, keine zu hohe Temperatur zu haben braucht.

kaltes Mehl würde, um einen Teig von 25—30° R. zu bilden, Wasser von so hoher Temperatur erfordern, daß unfehlbar Verbrühung eintreten, d. h. das Zuckerbildungs- und Gährungs-Ferment ertödtet und mindestens ein Theil der Stärke in den verkleisterten Zustand übergeführt werden würde, welcher erst nach gehörig vorgeschrittener Gährung durch das Backen herbeigeführt werden soll. In Bezug auf den Sauerteig, der bei der Schwarzbrodbäckerei anstatt Hefe als Gährungsferment dient, ist noch zu erwähnen, daß derselbe weiter nichts ist, als ein reservirter Theil von dem gegohrenen Teige eines vorausgegangenen Gebäckes. Da in dem Brodteige ebenso wie bei anderen kleberhaltigen gährenden Gemischen eine Vermehrung der Hefepilze während des Gährungsprocesses stattfindet, so muß ein Theil des gegohrenen Teiges die nöthige fermentirende Kraft besitzen, um eine neue Portion Teig wieder in Gährung zu versetzen; es kommt nur darauf an, ihn so zu conserviren, daß das bis zu seiner Conservirung darin enthaltene Ferment sich kräftig erhält und die fortschreitende Säuerung oder anderweitige Zersetzung der Masse verhindert wird. Deshalb knetet man die betreffende Teigportion mit trockenem Mehle zu einem festen rundlichen Ballen, welcher noch mit Mehl umgeben, in einem reinen bedeckten Gefäße möglichst kühl aufbewahrt wird.

Da die Wirkung des dem Teige zugesetzten Fermentes in einer Auflockerung durch Zersetzung eines Theiles der Stärke in Kohlensäure und Alkohol besteht, so wird dadurch stets ein gewisser Verlust an nahrhafter Substanz herbeigeführt. Man hat deshalb diese Auflockerung schon verschiedentlich durch andere Mittel herbeizuführen gesucht. Als besonders geeignet zu diesem Zwecke empfahl Liebig Zusatz von Salzsäure und saurem kohlensaurem Natrium; durch das dabei entstehende Chlornatrium wurde das Brod gleichzeitig gesalzen. Horsford schlug vor, statt der Salzsäure saures phosphorsaures Calcium zu nehmen und setzt dem sauren kohlensauren Natrium außerdem Chlorkalium zu; dies Backpulver ward ebenfalls von Liebig empfohlen. Dauglish construirte einen Apparat zum Einteigen, in dem nach Entfernung der atmosphärischen Luft das Mehl unter starkem Drucke mit dem Wasser angerührt wird, indem fortwährend Kohlensäure eingeleitet wird, welche vom Wasser absorbirt, aber bei der Backhitze wieder abgegeben wird und so ebenfalls den Zweck der Auflockerung erfüllt. Allgemeine Anwendung haben aber diese Backmethoden noch nicht gefunden.

Das eigentliche Backen geschieht dadurch, daß der zu Broden ausgewirkte Teig in einem besonderen Raume, dem Backofen, so lange einer Temperatur von 200—225° C. ausgesetzt wird, bis er unter Verlust von etwa $^1/_6$ bis $^1/_3$ seines Wassers (bei bisquitartigem Gebäcke fast sämmtlichen Wassers) den an der Oberfläche (Rinde) durch Farbe und Arom, im Innern durch krumige Beschaffenheit erkennbaren Grad von Gahre erreicht hat. Die durch die Hitze bewirkte und durch die hinzukommende Tension der Wasserdämpfe gesteigerte Ausdehnung des Kohlensäuregases vermehrt, wenn das Gas nicht entweichen kann oder wenn vor seinem Entweichen die Wandungen der einzelnen Blasenräume erstarrt

sind, das Gesammtvolumen des Gebäckes nun entsprechend seine Lockerheit. Nur an der Oberfläche und erst nachdem sie ausgetrocknet ist, kann die Temperatur des Brodes sich derjenigen des umgebenden Mediums nähern; soweit noch Feuchtigkeit vorhanden ist, findet man, selbst nachdem die Erhitzung längere Zeit eingewirkt hat, die Temperatur nicht über 100° C. An den durch die Röstlhitze bewirkten chemischen Veränderungen der Rinde betheiligen sich hauptsächlich die dextrin- und zuckerartigen Bestandtheile des Teiges und die Stärke. Da ein Theil der letzteren sich in Dextrin verwandelt und dessen weitere Umwandlungsprodukte löslich sind, so zeigt sich die Gesammtmenge löslicher Bestandtheile in dem Brode überhaupt, am meisten aber in der Rinde gesteigert gegen diejenige des Mehls. Die Röstprodukte, unter denen man den durch braune Farbe, angenehm bitterlichen Geschmack und Hygroskopicität sich auszeichnenden Theil als einen besonderen Stoff (Assamar) unterschieden hat, verdienen eine eingehendere Untersuchung, als ihnen bisher gewidmet worden ist. — Der Unterschied, welchen altbackenes Brod gegen frisches in der Mürbigkeit zeigt, beruht nicht, wie man früher glaubte, auf bloßer Austrocknung, sondern nach Boussingault's Versuchen auf einer Molecularveränderung; was schon durch die allgemein bekannte Thatsache bestätigt wird, daß altbackenes Brod durch Aufwärmen auf 50—70° C. die mechanische Beschaffenheit des frischen wieder erlangen kann.

Der Gewichtsverlust, welchen die trockene Substanz des Mehls durch Verbacken erleidet, ist natürlich bei verschiedenen Backmethoden auch ein verschiedener und beträgt zwischen 1 und 2 Procent vom Gewichte der Trockensubstanz; dieser Verlust ist hauptsächlich auf Rechnung der Umwandlung einer entsprechenden Menge Zucker in Kohlensäure und Alkohol bei der Brodteiggährung zu setzen. Hieraus ergiebt sich zugleich, daß die beim Backen verflüchtigte Alkoholmenge nur gering, etwa die Hälfte des Verlustes betragend, sein kann und es erklärt sich die Erfolglosigkeit der in großen Militärbäckereien angestellten Versuche, aus der Ansammlung jenes Alkohols einen Gewinn zu ziehen; die Kosten der Einrichtung und des Betriebes übersteigen den Werth des gewonnenen Alkohols.

Da der Verlust an trockener Substanz so gering ist, so ergiebt sich die Gewichtsmenge Brod, welche aus einem gegebenen Quantum Mehl gewonnen werden muß, hauptsächlich aus der in dem Brode zurückbleibenden Feuchtigkeitsmenge. Im Allgemeinen kann man die Ausbeute an Brod auf 125—130 Kilogr. von 100 Kilogr. Mehl rechnen. Ueber 45 Proc. darf der Feuchtigkeitsgehalt des Brodes nicht steigen, wenn es die der Verdaulichkeit und Haltbarkeit entsprechenden Eigenschaften haben soll.

Die bis jetzt bekannt gewordenen Analysen verschiedener Sorten Brod geben nur über die darin enthaltene Menge von Proteïnsubstanz, über den Gesammtgehalt an als verdaulich vorausgesetzter, stickstofffreier Substanz, über die Menge von Zellstoff, Fett, Salzen und Wasser, aber gerade darüber, worin sich Brod von Mehl unterscheidet, nur sehr ungenügende Auskunft. Ebenso unbefriedigend ist, was wir über die besondere Eigenthümlichkeit des Brodes, je nach den Getreidearten, aus denen es bereitet ist, chemisch aussagen können, wenn das, was wir

darüber wissen wollen, mehr ist als sich aus den ohnedies ja doch unsicheren Zusammensetzungs-Verschiedenheiten der betreffenden Getreidearten herleiten läßt.

Die Bevorzugtheit des Getreides vor allen anderen bekannten Erzeugnissen der Pflanzenwelt, sich zu eigentlichem Brode verbacken zu lassen, ist, wie wir gesehen haben, hauptsächlich von dem darin enthaltenen Kleber und dessen physikalischen Eigenschaften abhängig; es können daher Zusätze zum Brode, welche als wohlfeilere oder nahrhaftere Mehlsurrogate dienen sollen, nur in beschränktem Grade zur Anwendung kommen. Solche Zusätze sind selbstverständlich ganz unzulässig, wenn sie der Gesundheit schädliche Stoffe enthalten oder auch nur die Leichtverdaulichkeit des Brodes beschränken. Wozu allgemeine oder locale Hungersnoth drängen kann, darf für das unter gewöhnlichen Verhältnissen Erlaubte nicht maßgebend sein. Wenn es in nördlichen Ländern nicht zu den Seltenheiten gehört, daß die cellulosereiche, daneben allerdings auch amylum- und eiweißhaltige innere Birkenrinde mit verbacken wird, so sind dies abnorme Zustände, gegenüber denen, wo das Klima den Getreidebau begünstigt oder der Handelsverkehr der Noth vorbeugen kann. Alle bisherigen Versuche, das Mehl von Hülsenfrüchten zu einem nach Maßgabe des größeren Proteïnsubstanzgehaltes die Nahrhaftigkeit steigernden, dabei aber die Verdaulichkeit nicht beschränkenden Getreidemehl-Surrogate zu machen, haben ein unbefriedigendes Resultat gegeben. Beschränkt sich ein solcher Zusatz des Hülsenfruchtmehles auf wenige Procente vom Gewichte des zu verbackenden Getreidemehls, so ist er bedeutungslos; wird er reichlicher, so beeinträchtigt er den Wohlgeschmack und die sonstige Güte des Brodes. Kartoffeln täuschen sehr durch ihr Verhältniß zum Gehalte an trockener Substanz großes Volumen und verschlechtern das Brod, indem sie es wässeriger machen und den Proteïngehalt relativ vermindern.

Diejenige Methode der Weizenstärke-Fabrikation, wobei das mit Wasser angerührte Weizenmehl nicht einem sauren und theilweise fauligen Gährungsproceß unterworfen, vielmehr das Mehl nur mit Wasser ausgeknetet wird, bietet einen fast reinen Kleber als Nebenprodukt. Ein Kleber dieser Art läßt sich entweder unvermischt oder beliebigen Mengen von Getreidemehl zugesetzt, zu Nudeln (Macaronis) und zu eigentlichen Gebäcken verarbeiten, welche die Bedeutung eines proteïnreichen, resp. aus einer Proteïnsubstanz bestehenden Nahrungsmittels haben. Die Darstellung eines solchen Kleberbrodes oder Kleberzwiebacks ist mit keinen wesentlichen Schwierigkeiten verbunden und das Gebäck zeichnet sich, wenn es richtig bereitet ist, sowohl durch Wohlgeschmack, Lockerheit und Verdaulichkeit wie durch Conservirbarkeit aus. Man verarbeitet den Kleber entweder im frischen Zustande, also unmittelbar nach seiner Abscheidung aus dem Weizenmehle oder in der zur Aufbewahrung geeigneten trockenen Form, welche man nach dem bewährten Vorschlage Véron's erhält durch Zerzupfen in kleine Körner und Einwirkung eines trockenen Luftstromes von 40° C.

Aehnliche, jedoch was die zulässige Menge betrifft, beschränktere Ver-

wendbarkeit wie der aus Weizenmehl abgeschiedene Kleber hat das bei der Bereitung der Bierwürze aus dieser sich absetzende Gemisch unlöslicher Stoffe, der sogenannte **Malzteig**, bestehend aus Kleber, geronnenem Eiweiß, unveränderter Stärke und Cellulose. Nach den in Württemberg darüber angestellten Versuchen giebt der Malzteig, zu gleichen Theilen mit Getreidemehl verbacken, ein Brod, welches den in Theuerungszeiten herabgestimmten Anforderungen an gleichmäßige Güte besser entsprechen soll, als alle sonst versuchten Surrogate.

3. Pflanzencaseïn.

§. 278. Die dem Kleber des Getreides correspondirende Proteïnsubstanz in den Hülsenfrüchten ist zuerst von **Einhof** als ein besonderer Stoff erkannt worden. Er nannte sie animalisch-vegetabilische Materie der Hülsenfrüchte, und verfuhr zu ihrer Darstellung auf folgende Weise: Erbsen wurden in Wasser aufgequellt, darauf zu einem Brei zerquetscht, dieser mit Wasser angerührt und durch ein feines Sieb geschlagen; nachdem aus dem durchgelaufenen wässrigen Gemische sich zuerst reine, dann caseïnhaltige Stärke abgesetzt hatte, wurde die darüberstehende, vermöge suspendirter Caseïn-Partikelchen noch milchig-trübe Flüssigkeit abgegossen, und entweder durch Filtration nach vorausgegangenem reichlichem Wasserzusatze oder durch Erwärmen bis 60° geklärt. Die im ersten Falle auf dem Filter angesammelte Substanz hält **Einhof** für eine den Hülsenfrüchten eigenthümliche Verbindung. Sie zeigte sich pulverförmig, weiß, klebrig, knetbar, geschmack- und geruchlos, von saurer Reaction, welche durch Auswaschen nicht beseitigt werden konnte und nach **Einhof's** Meinung von chemisch gebundenem saurem phosphorsaurem Calcium herrühren sollte, in Alkohol leicht löslich, in Aether, fetten und ätherischen Oelen unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure löst den Stoff zu einer hellbraunen Flüssigkeit, woraus er wieder durch Wasser in zusammenklebenden Flocken gefällt wird. Mäßig starke Salpetersäure färbt ihn gelb, ohne ihn zu lösen. In Chlorwasser, Salzsäure, desgleichen in Essigsäure ist er löslich; beim Neutralisiren der Lösung durch Alkalien wird er wieder gefällt. In kaustischen Alkalien ohne Hülfe von Wärme gelöst, hinterläßt er eine beim Filtriren auf dem Filter bleibende schleimige Materie. Auch in neutralen und kohlensauren Alkalien, selbst in Kalkwasser ist er löslich, und wird aus diesen Auflösungen durch Säuren niedergeschlagen. Mit einer Auflösung von kohlensaurem Calcium in kohlensäurehaltigem Wasser übergossen, erhärtet er und verliert einen großen Theil seiner Löslichkeit in kohlensaurem Alkali. Hieraus leitet **Einhof** eine Erklärung für die bekannte Thatsache her, daß Hülsenfrüchte sich in hartem Brunnenwasser nicht weich kochen. Mit Wasser gekocht giebt er, gleich dem Kleber des Getreides, eine kleisterartige Auflösung, aus welcher beim Erkalten sich ein Theil gallertartig abscheidet; der in Auflösung bleibende Theil wird durch Galläpfeltinctur niedergeschlagen.

Braconnot's Untersuchung über denselben Gegenstand ergab in mehreren Beziehungen abweichende Resultate. Derselbe fand, daß nach dem Absetzen der Stärke aus dem Wasser, womit der Hülsenfruchtbrei durchgeseiht war, die von ihm Legumin genannte Substanz weder von selbst noch beim Kochen unlöslich wird, sondern aufgelöst bleibt, und erst beim Abdampfen der Flüssigkeit sich allmälig auf der Oberfläche in schleimigen durchscheinenden Häuten abscheidet. Der erst bei längerem Stehen niederfallende Theil ist grüngrau und röthet nicht Lackmus; mit Alkohol behandelt, löst dieser nur Chlorophyll daraus auf. In verdünnten organischen Säuren, wie Oxalsäure, Weinsäure, Apfelsäure ist er löslich; aus diesen und anderen Auflösungen wird er durch Mineralsäuren gefällt, indem sich eine in kaltem Wasser unlösliche, in heißem Wasser lösliche, beim Erkalten der heißen Lösung gelatinirende Verbindung mit der Mineralsäure bildet. Nach dem Verhalten des Legumins zu Säuren hält Braconnot dasselbe für ein vegetabilisches Alkali und glaubte sogar, dasselbe sei basisch genug, um die blaue Farbe gerötheten Lackmuspapiers wieder herzustellen. Das durch Salpetersäure gefällte, ausgewaschene, in kohlensaurem Ammonium wieder gelöste Legumin gab nach dem Verdunsten des überschüssigen Alkalis mit Alkohol einen kleisterartigen Niederschlag, den Braconnot für reines Legumin hielt, dessen alkalische Reaction aber wahrscheinlich von zurückgehaltenem Ammoniakgehalte herrührt. Die Auflösung des Legumins in einer Pflanzensäure wird nicht durch Alkohol gefällt. In reinen und kohlensauren Alkalien, selbst in sehr verdünnten, zeigte es sich leicht löslich, ebenso in Kalk- und Barytwasser. Letztere Auflösungen schäumen wie Seifenwasser; beim Kochen bilden sie ein Coagulum. Durch Zusatz einer Säure, welche mit der Erde ein schwer lösliches Salz bildet, z. B. Kohlensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, fällt sogleich eine unlösliche Verbindung mit dem Erdsalze nieder.

Bei einer späteren Untersuchung über den Käsestoff der Milch erkannte Braconnot eine so nahe Uebereinstimmung des thierischen Caseïns mit dem Legumin, daß er beide Stoffe für identisch erklärte. Nachdem durch die Elementaranalyse die gleiche gewichtsprocentige Zusammensetzung derselben nachgewiesen war, trat auch Liebig der Braconnot'schen Ansicht bei und führte für das Legumin die Bezeichnung Pflanzencaseïn ein. Dieser Name bezeichnet jetzt aber nicht mehr eine einzelne Verbindung, sondern man unterscheidet drei verschiedene Pflanzencaseïne: das Legumin, das Conglutin und das einen Bestandtheil des Klebers ausmachende Gluten-Caseïn. In den meisten Eigenschaften haben diese Körper große Aehnlichkeit mit einander. In Wasser sind sie nur sehr wenig löslich, werden aber schon durch Gegenwart geringer Mengen Kali oder basischer oder saurer phosphorsaurer Salze leicht gelöst, aus welcher Lösung sie durch geringe Mengen Säuren oder, ähnlich dem thierischen Caseïn, durch Lab gefällt werden. Eigenthümlich ist ein nie fehlender Gehalt an Phosphorsäure, welche sich nicht von ihnen trennen läßt, sondern chemisch mit ihnen verbunden zu sein scheint. Auch in ihrer Zusammensetzung unterscheiden sie sich von einander; das Legumin enthält die geringste Menge Schwefel, das Conglutin die geringste Menge Kohlenstoff und die größte

Menge Stickstoff. Bei der Behandlung mit Schwefelsäure liefert das Gluten-Caseïn hauptsächlich Glutaminsäure, Legumin die meiste Asparaginsäure, Conglutin doppelt so viel von der ersteren als von der letzteren Säure.

§. 279. Das Legumin erhält man am einfachsten, indem man trockene Hülsenfrüchte mäßig fein pulverisirt, wiederholt mit kaltem Wasser auszieht und die erhaltene Lösung durch Absetzen sich klären läßt. Zweckmäßiger wendet man aber zum Ausziehen sehr verdünnte Kalilösung an, um dadurch der bald eintretenden Säuerung der Flüssigkeit vorzubeugen, wodurch die Lösung des Legumins verhindert wird. Die möglichst geklärte Lösung wird dann zur Fällung des Legumins mit sehr verdünnter Essigsäure (auch wohl Schwefel- oder Salzsäure) versetzt, wodurch sich dasselbe als flockiger Niederschlag abscheidet. Dieser wird auf einem Filter gesammelt, mit starkem Alkohol und zuletzt zur Entfernung des Fettes mit Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Im getrockneten Zustande bildet das Legumin eine durchsichtige weiße oder grauweiße amorphe Masse, die sich leicht pulverisiren läßt. In Wasser löst es sich fast gar nicht, leicht dagegen in sehr verdünnten Alkalilösungen. Nach dem Kochen mit Wasser wird es auch in Alkalien und Säuren unlöslich. Von Essigsäure und sehr verdünnter Salzsäure wird es etwas gelöst. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rothbrauner Farbe. Mit verdünnter Schwefelsäure längere Zeit gekocht, liefert es Tyrosin, Leucin, viel Asparaginsäure und wenig Glutaminsäure. Aus alkalischen Lösungen werden durch Metallsalze Verbindungen dieser mit Legumin gefällt, welche in Wasser und meistens auch in verdünnten Alkalien unlöslich sind. In der Zusammensetzung zeigt das Legumin, je nach seiner Herkunft, geringe Verschiedenheiten. Im Durchschnitte enthält das Legumin aus Erbsen, Linsen und Wicken 51,48 Kohlenstoff, 7,02 Wasserstoff, 16,77 Stickstoff, 0,4 Schwefel und 24,33 Sauerstoff, dasjenige aus Bohnen 51,48 Kohlenstoff, 6,96 Wasserstoff, 14,71 Stickstoff, 0,45 Schwefel und 26,35 Sauerstoff.

Das Vorkommen des Legumins beschränkt sich nicht auf die Hülsenfrüchte, auch im Getreide, besonders im Hafer, ist es gefunden. Das Hafer-Legumin wurde von Johnston zuerst entdeckt und mit dem besonderen Namen Avenin belegt. Die Darstellung geschieht ähnlich wie bei dem Legumin, indem man zerkleinerten Hafer 12 bis 16 Stunden lang an einem kühlen Orte mit vielem Wasser eingerührt, stehen läßt, darauf die Flüssigkeit durch Leinen seiht und wiederholt durch Papier filtrirt, bis sie klar ist; der in dem Filtrate durch wenig Essigsäure hervorgebrachte Niederschlag wird in sehr verdünntem Ammoniak bei 50 bis 60° gelöst, durch Essigsäure wieder gefällt, durch Behandlung mit Alkohol und Aether von Fett befreit. In der Zusammensetzung zeigt dieser Stoff sehr geringe Abweichung von derjenigen des Legumins, in seinen Eigenschaften und Reactionen stimmt er aber so mit diesem überein, daß der Name Hafer-Legumin weit berechtigter ist, als der ihm von Johnston gegebene.

Das Conglutin findet sich besonders in den Lupinen und Mandeln

und wird aus diesen auf dieselbe Weise dargestellt wie das Legumin aus den Samen der Leguminosen. Im Ganzen unterscheidet es sich nur wenig vom Legumin; in Wasser löst es sich in etwas größerer Menge als jenes; durch Kochen mit Wasser wird es ebenfalls in Säuren und Alkalien unlöslich.

Das Gluten-Caseïn wurde schon beim Kleber als einer von den Hauptbestandtheilen dieses Stoffgemisches erwähnt. Es ist der von Taddei Zymom, von Berzelius unlösliches Pflanzenalbumin genannte Stoff. Man gewinnt es aus dem Kleber, indem man diesen wiederholt zuerst mit schwachem, später mit stärkerem Alkohol auszieht, so lange noch etwas gelöst wird. Der Niederschlag wird in kalter, verdünnter, 3procentiger Kalilösung gelöst; aus dieser Lösung fällen Essigsäure oder Schwefelsäure das Caseïn in dichten käsigen Flocken, die nach dem Auswaschen mit Wasser successive mit Alkohol, Aether und wieder Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet werden. Aus Roggen gewinnt man das Caseïn, indem man das Roggenschrot mit schwacher Kalilauge auszieht und den aus der Lösung durch Essigsäure gefällten Niederschlag auf die eben angegebene Weise reinigt. Die Caseïne verschiedener Pflanzen zeigen gewisse Unterschiede, besonders in ihrem äußeren Verhalten. Das Weizen-Caseïn bildet, mit Alkohol entwässert, eine lockere, erdige, weiße, nicht hornartige Masse von schwach grauer Farbe; im wasserhaltigen Zustande getrocknet ist es dagegen hornartig, zähe und bräunlich gelb. Das Caseïn des Roggens färbt sich nach dem Befeuchten mit Wasser bald dunkel, und verwandelt sich allmälig in eine dunkelbraune hornartige Masse. — In Wasser ist das Gluten-Caseïn ganz unlöslich; bei längerer Behandlung mit demselben geht es in eine in Säuren und Alkalien unlösliche Modification über; sofort geschieht dies beim Kochen mit Wasser. In Essigsäure und Weinsäure löst es sich nur wenig, leicht dagegen, wenn es mit anderen Kleberstoffen gemischt ist. Sehr verdünnte Kalilauge löst das Caseïn leicht zu einer klaren, bräunlich-gelben Flüssigkeit, die sich an der Luft trübt und allmälig zersetzt. Die alkalische Lösung wird durch Metallsalze gefällt. Beim Kochen mit Schwefelsäure, die mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, löst sich das Caseïn zu einer klaren, dunkelbraunen Flüssigkeit; bei längerem Kochen mit der Säure entstehen neben Leucin und Tyrosin größere Mengen von Glutaminsäure und weniger Asparaginsäure.

Dürfen wir annehmen, daß in den Hülsenfrüchten neben dem Legumin nur geringe Mengen anderweitiger Proteïnsubstanzen, überhaupt stickstoffhaltiger Verbindungen enthalten seien, so geben die auf die Hülsenfrüchte bezüglichen Stickstoffprocente in der pag. 522 enthaltenen Tabelle zugleich einen Ausdruck für den Legumingehalt. Das relative Verhältniß desselben zu den übrigen näheren Bestandtheilen bei den wichtigsten Repräsentanten dieser Pflanzenfamilie unter den landwirthschaftlichen Culturprodukten ist aus nachstehenden Analysen verschiedener Hülsenfrüchte ersichtlich.

Bezeichnung der Samen	Legumin und Eiweiß	Stärke und Dextrin	Fett	Hülsen und sonstige Pflanzenfaser	Asche	Wasser	Analytiker
Gelbe Erbsen aus dem Elsaß (Pisum sativum) . . .	23,9	59,6	2,0	3,6	2,0	8,9	Boussingault
Tischerbsen aus Wien . .	24,24	—	—	6,70	2,75	13,42	Horsford
Felderbsen aus Schottland .	24,25	—	3,3	—	2,52	11,94	Anderson
Felderbsen aus Sachsen . .	20,10	—	—	6,52	2,70	15,23	Kratz
Strauchbohnen aus dem Elsaß (Phaseolus vulgaris) . .	26,9	48,8	3,0	2,8	2,5	15,0	Boussingault
Stangenbohnen aus dem Elsaß (Phaseolus vulgaris) . .	24,4	51,5	1,5	3,0	3,6	16,0	"
Feldbohnen aus dem Elsaß (Vicia faba)	31,9	47,7	2,0	2,9	3,0	12,5	"
Feldbohnen aus Schottland .	27,05	—	1,58	—	3,12	12,6	Anderson
Linsen aus dem Elsaß (Ervum Lens)	25,5	55,7	2,5	2,1	2,2	12,5	Boussingault
Linsen aus Schottland . .	24,25	—	1,78	—	2,7	12,5	Anderson
Linsen aus Wien	26,33	—	—	2,0	2,3	13,0	Horsford
Wicken aus dem Elsaß (Vicia sativa)	27,3	48,9	2,7	3,5	3,0	14,6	Boussingault
Wicken aus Schottland . .	28,57	—	1,3	—	2,5	9,0	Anderson
Gelbe Lupinen aus Möglin (Lupinus luteus) . . .	36,28	26,53	6,33	12,74	3,80	14,32	Eichhorn
Weiße Lupinen aus Möglin (Lupinus albus) . . .	33,57	32,45	8,85	8,91	2,97	13,25	"
Weiße Lupinen aus Frankreich	38,3	26,2	7,9	14,6	2,8	10,2	Peligot

VII. Die humusartigen Körper.

§. 280. Nachdem wir uns bisher mit den verschiedenartigsten organischen Verbindungen, besonders den in den Pflanzen vorkommenden, und ihren Zersetzungsprodukten beschäftigt haben, wird es, dem Zwecke dieses Buches entsprechend, angemessen sein, die in der Ueberschrift genannten Körper ihrer großen Bedeutung für das Pflanzenwachsthum wegen in einem besonderen Abschnitte zu behandeln. Sie sind alle natürliche Zersetzungsprodukte organischer Substanzen, allein unsere Kenntniß

ihrer chemischen Constitution ist noch so gering, daß ihnen bis jetzt noch keine Stellung im System angewiesen werden konnte. Die ältere Chemie zählte sie den organischen Säuren zu, trotzdem manche dieser Stoffe durchaus indifferent sind. Humusartige Stoffe nennen wir sie, weil sie die wesentlichen Bestandtheile des Humus, d. i. desjenigen Gemengtheiles der Ackererden und sonstigen Bodenarten sind, welcher, von allerlei organischen Resten herstammend, sich dem Auge durch seine dunkle Färbung zu erkennen giebt. Damit ist aber keineswegs gesagt, daß der Collectivbegriff „Humus" nur bräunlich oder schwärzlich gefärbte Ueberreste verwester oder vermoderter organischer Stoffe umfassen soll — denn es würden ja sonst z. B. die Bestandtheile des weißfaulen Holzes von jenem Begriffe auszuschließen sein, was aber durchaus unzulässig ist —; sondern es ist damit nur ausgedrückt, auf welche Weise wir von der unmittelbaren Wahrnehmung des Bodenmischungsverhältnisses zu dem vorläufig ganz allgemeinen und unbestimmten Begriffe „Humus" gelangt sind. Unsere Kenntniß von diesen Stoffen ist noch sehr unbefriedigend, namentlich was die für uns gerade wissenswürdigsten Beziehungen derselben als Bodengemengtheile oder überhaupt zur Pflanzenernährung betrifft. Demungeachtet ist es für den wissenschaftlich gebildeten Landwirth unerläßlich, sich von allem demjenigen genau und vollständig zu unterrichten, was vom chemischen Standpunkte aus bisher geschehen ist, um über jene eben so räthselhaften als in landwirthschaftlicher Beziehung höchst wichtigen Verbindungen Licht zu verbreiten.

Was zunächst den Namen betrifft, so knüpft sich daran das Geschichtliche der allmäligen schärferen Begriffsentwickelung. Man gebrauchte zuerst den Ausdruck Dammerde, um damit überhaupt die obere fruchtbare Schicht der Ackererden, das Gemenge verschiedener sandiger und erdiger Stoffe mit organischen Ueberresten zu bezeichnen, woraus die Gewächse den vorzüglichsten Theil ihrer dem Boden entstammenden Nahrung entnehmen. Später, nachdem man die schwarzbraune pulverförmige Substanz, welche im Boden aus den organischen Ueberresten entsteht, als besonderen und der Ackerkrume im Gegensatze zum sterilen Untergrunde charakteristischen Bodengemengtheil unterscheiden gelernt hatte, wurde diese im engeren Sinne Dammerde, auch Moder, Moderstoff benannt. Um Verwechselungen zu vermeiden, wurde nach dem Vorschlag von Einhof und Thaer zuerst der Ausdruck Humus eingeführt. Es ist gewiß diesen Männern nicht in den Sinn gekommen, damit auszudrücken, daß der so benannte Stoff eine bestimmte chemische Verbindung sei, sondern der Name hat eine ähnliche collective Bedeutung wie etwa der Ausdruck: Sand, worunter man ja bekanntlich nicht Kieselsäure, sondern allerlei Mineraltrümmer versteht, welche von ähnlicher Größe und mechanischer Beschaffenheit sind wie die den Hauptgemengtheil des gewöhnlichen Sandes bildenden Quarzkörner. Die Wahrnehmung der großen Verschiedenheit, welche der Humus nach seinem Ursprunge, seinen Eigenschaften und seiner Bedeutung für den pflanzlichen Ernährungsproceß zeigt, macht es nothwendig, milden oder auflöslichen, oxydirten, sauren, verkohlten, harzigen, adstringirenden, thierischen Humus zu unterscheiden,

auf welche Unterschiede wir später noch besonders zurückkommen werden. Indem die landwirthschaftlichen Schriftsteller bei ihren Untersuchungen über das Verhältniß der Ernten zum Dünger die Zersetzungsprodukte des letzteren als die bei der Pflanzenernährung hauptsächlich in Betracht kommenden Bodenbestandtheile ansahen, übertrugen sie auf diese den Begriff des Humus, und so verbreitete sich unter den Landwirthen die verkehrte Vorstellung, als ob Humus und Pflanzennahrung indentische Begriffe seien. In ein neues Entwickelungsstadium trat die Lehre vom Humus, als Braconnot, de Saussure und namentlich Sprengel ausführliche chemische Untersuchungen über die Zusammensetzung und Eigenschaften der humusartigen Bodenbestandtheile unternahmen. Sie fanden, daß in allen Humusarten ein in Alkalien auflöslicher Stoff enthalten sei, welcher eben wegen dieser Eigenschaft, sich mit Alkalien und anderen basischen Oxyden zu verbinden, Humussäure genannt wurde. Bei Gelegenheit seiner mit den damaligen Hülfsmitteln der Wissenschaft ausgeführten Arbeiten über die humusartigen Salze erkannte Sprengel ganz richtig die Fähigkeit aller humushaltigen Erdgemische, das Ammoniak zu binden, und erwarb sich ein großes Verdienst, indem er auf die Benutzung dieser Eigenschaft zum Zweck der Düngerbereitung aufmerksam machte. Nirgends hat er die ihm später öfter untergeschobene Behauptung aufgestellt, daß die Humussäure oder eines ihrer Salze das eigentliche Material zur Hervorbringung der in den Pflanzen entstehenden organischen Kohlenstoffverbindungen abgebe, sondern er weist ihr nur, mit Bezug auf ihr Verhalten zu dem unorganischen Pflanzennahrungsstoffe, eine den pflanzlichen Ernährungsproceß vermittelnde Stelle an. Ueber die physikalischen Eigenschaften der Humusstoffe stellte Schübler lehrreiche Versuche an; de Saussure ermittelte ihr chemisches Verhalten zur atmosphärischen Luft. Erst nachdem Berzelius die Quellsäure und Quellsatzsäure entdeckt hatte, und durch Boullay und Malaguti die aus der Einwirkung wässeriger Säuren auf den Zucker entstehenden humusartigen Verbindungen genauer bekannt geworden waren, wurden die natürlichen Humusstoffe als Gemenge von sehr verschiedenartigen, zum Theil mit den künstlichen Zersetzungsprodukten organischer Körper identischen Verbindungen erkannt, und besonders Mulder hat durch eine sehr umfangreiche und mühevolle Arbeit werthvolle Beiträge zur Kenntniß von der Zusammensetzung und den Eigenschaften dieser Stoffe geliefert. Daß diese Untersuchungen bis jetzt zu keinem befriedigenden Abschlusse geführt haben, liegt in der Natur der Sache, d. h. in der großen Schwierigkeit des Gegenstandes, begründet, indem alle hierher gehörigen Verbindungen vielfach in einander übergehen, keine einzige krystallinisch oder sonst scharf charakterisirbar ist, und überhaupt alle sicheren Kriterien dafür fehlen, daß wir es mit einer einzelnen Verbindung, nicht mit einem Gemenge mehrerer Körper zu thun haben.

§. 281. Was das Vorkommen der Humusstoffe in der Natur betrifft, so kann man fast sagen, es sei ein so allgemeines und weit verbreitetes wie die organische Schöpfung selbst, aus deren abgestorbenen und noch fortdauernd der Verwesung anheimfallenden Ueberresten sie

hervorgehen. Es erzeugt zwar nicht jede Art der sogenannten freiwilligen Zersetzung organischer Körper Humusstoffe, indem sich statt dieser gasförmige oder krystallinische oder anderweitige Produkte bilden, welche weit davon entfernt sind, den humusartigen Verbindungen anzugehören; aber in den seltensten Fällen möchte die endliche Entstehung der letzteren ganz ausgeschlossen sein, und außerdem sind die zur vorwaltenden Humuserzeugung hinwirkenden Bedingungen zum großen Theile mit denen identisch, oder wenigstens nahe übereinstimmend, welche der Entwickelung der Pflanzenwelt zum Grunde liegen. Daher, und weil unter den organischen Körpern hauptsächlich der abgestorbene Pflanzenorganismus zu jenem Zersetzungsprocesse geneigt ist, sind die verschiedenartigsten Pflanzenstandorte Herde der Entstehung und Ansammlung humusartiger Materien. Dies bestätigt sich von dem nackten Felsen an, welcher sich zuerst mit Flechten überkleidet, um durch ihre und ihrer verwesenden Ueberreste Vermittelung nach und nach immer vollkommneren und umfangreiche Lebensbedingungen in Anspruch nehmenden Gewächsen als Standort dienen zu können, bis zu den Sumpfgewächsen hin, welche frei im Wasser schwimmend beim Abschluß jeder Vegetationsperiode zu Boden sinken, und so in jedem Jahre eine neue Torf- oder Moderschicht bilden, Schichten, welche sich übereinander häufend zuletzt über die Oberfläche des Wassers emporwachsen, und nun ganz anderen Vegetationsverhältnissen als Grundlage dienen. In gleicher Weise sehen wir den Blätterabfall der Bäume allmälig zu einer Humusschicht werden, welche sich theils mit der ursprünglichen unorganischen Bodenunterlage mengt, theils sie in mehr oder minder mächtigen Lagern überdeckt. Ueberall, wo es durch natürliche Verhältnisse bedingt ist oder wo es durch künstliche Mittel gelingt, humusleeren Bodenflächen eine Vegetation zu entlocken, erzeugt diese durch ihren Blätterabfall, durch ihre abgestorbenen Stengel und Wurzeln ein Material, woraus humusartige Gemenge entstehen. So wird der sterile Sand, in welchem kaum Spuren verbrennlicher Substanz nachzuweisen waren, allmälig mit einer Humusschicht bedeckt, wenn es erst gelungen ist, eine Waldvegetation auf ihm so weit zu entwickeln, daß die heranwachsenden Bäume eine geschlossene Pflanzendecke bilden, welche den Boden gehörig beschattet und ihn den austrocknenden Wirkungen der Sonnenstrahlen und des Windes entzieht. Dasselbe erreichen wir durch Berieselung, welche den humuslosesten Sand bald zu einer heuergiebigen Wiese umschafft.

Daß es vorzugsweise abgestorbene Pflanzentheile seien, welche zur Erzeugung von Humus beitragen, wurde bereits bemerkt. Unter den näheren Bestandtheilen des Pflanzenkörpers steht als humusbildendes Material der Zellstoff, d. h. die Substanz der Zellwandungen und ihrer Verdickungsschichten, obenan, und zwar nicht nur vermöge seiner überwiegenden Menge unter den die trockene Substanz der meisten Gewächse zusammensetzenden organischen Verbindungen, sondern auch vermöge seiner besonderen Neigung, humusartige Zersetzungsprodukte zu liefern. An ihm hat man daher bis jetzt auch vorzugsweise diese Art der Zersetzung, wie sie in der Natur vor sich geht, verfolgen können. Das instructivste

Beispiel hierzu bietet uns vermoderndes Holz, da dasselbe, ähnlich wie bei seiner Verkohlung, durch den Vermoderungsproceß in den allgemeinen Structurverhältnissen keine wesentlichen Veränderungen erleidet, und daher in den einzelnen Holzzellen und ihren Verdickungsschichten selbst durch mikroskopische Beobachtung alle Uebergänge bis zur vollendeten Humificirung beobachtet werden können. Je lockerer das Zellgewebe verwesender Pflanzentheile, je dünnwandiger die Zellen und je größer die relative Menge der übrigen Bestandtheile außer der Zellsubstanz, um so rascher verschwindet bei der Verwesung oder Vermoderung die organische Structur, indem diese theils durch die Zersetzungsprodukte der übrigen Stoffe verdeckt, theils auch der Zellstoff selbst unter dem Einflusse der durch die Gegenwart jener Stoffe modificirten Humificirung vollständiger und schneller zerstört wird. Daher erkennen wir so häufig nicht nur an gewöhnlichem vermodertem Holze, sondern selbst an Baumstämmen in der Braunkohle und der Steinkohle noch deutlich die Holzstructur mit allen ihren Formelementen, dagegen in ganz jungem Torfe oder im Humus der Ackererde entweder nur einzelne von mehr holzigen Pflanzentheilen herrührende zellige Ueberreste oder nichts Derartiges. Ueber die Betheiligung anderer Pflanzenstoffe und der thierischen Substanzen an der Humusbildung läßt sich nichts Bestimmtes aussagen, außer auf Grund der Analogie nach den Beobachtungen, welche über die künstliche Entstehung humusartiger Stoffe vorliegen. Hiernach ist es allerdings sehr wahrscheinlich, daß unter geeigneten Bedingungen die meisten organischen Verbindungen, einige leichter als andere, zu dem in der Natur sich erzeugenden Humus ihren Beitrag liefern; von manchen, z. B. den Gerbstoffen, ist es sogar mit Gewißheit anzunehmen, daß sie in der Regel diese Art der Zersetzung erleiden, während umgekehrt bei den sauerstoffärmeren organischen Körpern, z. B. den Fetten und ätherischen Oelen, nicht einmal eine künstliche Umwandlung in humusartige Verbindungen gelungen ist.

Die Bedingungen der Entstehung des Humus sind sehr mannigfaltig; sie lassen sich am einfachsten unterscheiden in diejenigen, welche ohne unser Zuthun oder ohne gewaltsame chemische Mittel vor sich gehen — Humusbildung auf dem Wege der Selbstentmischung organischer Körper —, und in solche, welche durch Einwirkung von höheren Temperaturgraden, Säuren, Alkalien ꝛc. überhaupt durch kräftige rein chemische Aktionen hervorgebracht werden — künstliche Humusbildung. — Es bedarf wohl kaum einer besonderen Erwähnung, daß für den agronomischen Standpunkt die erstere Art der Entstehung des Humus das wichtigste Interesse darbietet; leider aber ist uns das Nähere über jenen Vorgang noch so gut wie ganz unbekannt: denn wenn man auch dem Gegenstande wiederholt die größte Aufmerksamkeit zuwandte, so war es doch bis jetzt nicht möglich, auch nur einen einzigen von den vielerlei Verwesungs-, Vermoderungs- oder Fäulnißprocessen, wodurch humusartige Stoffe entstehen, genauer zu verfolgen. Die Schwierigkeit liegt theils in der großen Complication von Stoffen und der auf diese wirkenden äußeren Bedingungen, welche mannigfaltig modificirt in dem einen oder anderen Falle zusammenwirken, theils

darin begründet, daß die einzelnen aus dem Zersetzungsprocesse hervorgehenden humusartigen Stoffe so vielfach in einander übergehen, durchaus unkrystallisirbar sind, und überhaupt ein Verhalten darbieten, welches ihre sichere Trennung und scharfe Charakterisirung unmöglich macht. Dazu kommt noch, daß bei einer großen Zahl jener Zersetzungsvorgänge lebende mikroskopische Organismen mitwirken oder wohl gar das eigentliche Agens derselben sind, wie z. B. beim Holzschwamme, dem Trockenmoder und der Weißfäule des Holzes, während in anderen Fällen der Humificationsproceß seinen bedingenden Ursachen nach einen mehr rein chemischen Charakter hat und endlich beiderlei Bedingungen neben einander vereinigt vorkommen können. Aehnlich wie bei der Pektin-, Milchsäure-, Buttersäure- ꝛc. Gährung haben wir auch bei den verschiedenen Arten der freiwilligen Humusbildung zu unterscheiden zwischen den das Zersetzungsprodukt liefernden Materialien, den die Zersetzung anregenden Fermenten und den mitwirkenden äußeren oder begleitenden Bedingungen. Betrachten wir vorläufig nur den Pflanzenzellstoff als jenes Material, so läßt sich an ihm leicht nachweisen, daß er um so weniger zur Humification oder ähnlichen Zersetzungen geneigt ist, je weniger ihm eiweißartige und andere Stoffe beigemengt sind, welche ihrer chemischen Natur nach sich zu Zersetzungsfermenten qualificiren, oder Stoffgemische, welche bereits selbst in Zersetzung begriffen sind. Die Erfahrung hat gelehrt, daß Holz um so mehr der Verwesung und Vermoderung widersteht, je mehr es seiner Zusammensetzung nach als reine Holzfaser angesehen werden kann. Man fällt daher die Bäume, deren Holz der Vermoderung widerstehen soll, zu einer Zeit, wo am wenigsten Saftbestandtheile darin enthalten sind; man zieht das an solchen Beimengungen ärmere Kernholz dem Splinte vor; man entzieht dem Holze dadurch, daß es längere Zeit im Wasser liegt, jene Beimengungen; oder die letzteren werden durch Metallsalze, durch die Bestandtheile des Rauches und überhaupt durch fäulnißwidrige Mittel in einen Zustand versetzt, welcher sie verhindert, als Fermente zu wirken. Umgekehrt sehen wir den Verwesungs- oder Vermoderungsproceß um so rascher fortschreiten, je vollständiger diejenigen Bedingungen vorhanden sind, unter welchen dergleichen Fäulnißfermente auf die Holzfaser einwirken können. Das Stroh, welches auf unseren Dächern eine Reihe von Jahren der Zersetzung widersteht, wird im Dünger binnen wenigen Wochen so weit zerstört, daß es einer humusartigen Materie gleicht. Durchschichtung feuchter Sägespäne mit animalischem Dünger oder Begießen derselben mit Mistjauche, bewirkt, daß dieselben zu einer moderähnlichen Masse, zu einer Art Holzerde werden, in welcher das Mikroskop nur Spuren der ehemaligen zelligen Structur erkennen läßt. Ueberall, wo uns die Aufgabe vorliegt, in Erdarten mit vorwaltenden organischen Gemengtheilen den gesammten Zersetzungsproceß der letzteren zu fördern, um nicht nur die Humification zu vollenden, sondern auch den schon gebildeten Humus zu fortgesetzter Verwesung anzuregen, erreichen wir diesen Zweck am sichersten durch Beimischung von Mist und ähnlichen faulenden oder fäulnißbegierigen Substanzen. Diese oft nicht hinreichend gewürdigte Bedeutung des animalischen Düngers im

Vergleiche mit anderen Düngstoffen, welche ihn ersetzen sollen, wird unsere Aufmerksamkeit später noch besonders in Anspruch nehmen.

Die bei der Humusbildung mitwirkenden äußeren oder begleitenden Bedingungen beziehen sich hauptsächlich auf Feuchtigkeit, Temperatur, Abschluß oder Gegenwart von atmosphärischer Luft und die physikalisch-chemische Beschaffenheit der erdigen und sonstigen unorganischen Stoffe, welche neben den in Zersetzung begriffenen organischen Substanzen als Gemengtheile vorhanden sind. Was die Zersetzungsprodukte betrifft, welche je nach der Wirkung jener Bedingungen sich bilden, so sind außer den humusartigen Stoffen besonders die freiwerdenden Gasarten zu berücksichtigen. Liebig unterscheidet in Bezug auf die Holzfaser drei in ihren Resultaten verschiedene Zersetzungsweisen: die eine, welche vor sich geht im befeuchteten Zustande, bei freiem und ungehindertem Zutritte der Luft; die zweite bei Abschluß der Luft; und die dritte, wenn die Holzfaser, mit Wasser bedeckt, sich in Berührung befindet mit faulenden, organischen Stoffen. Diese Unterscheidung hat einen gewissen theoretischen Werth, genügt aber praktisch schon darum nicht, weil die wirklichen Vorgänge in der Natur viel zu complicirt sind, als daß sie durch eine solche theoretische Ausführung und Schematisirung erläutert würden. Die von Liebig eingeführten Ausdrücke „Verwesung" und „Vermoderung" dürfen unbedenklich beibehalten werden; danach haben wir unter Verwesung diejenige Zersetzung organischer Substanzen zu verstehen, welche bei ungehindertem Luftzutritte stattfindet. Der Ausdruck Vermoderung bezieht sich dann auf alle bei beschränktem Luftzutritte sowie unter Wasser vor sich gehende Zersetzungsprocesse. Selbstverständlich müssen die bei beiderlei Processen entstehenden Produkte verschiedener Art sein.

§. 282. Der den Verwesungsproceß charakterisirende Oxydationsvorgang giebt sich durch Absorption von Sauerstoffgas und durch Abscheidung von Kohlensäure und Wasser zu erkennen. Diese Oxydation ist keineswegs vollendet, nachdem die Pflanzenfaser in Humus verwandelt ist, sondern auch der letztere ist ihr fortgesetzt unterworfen und verschwindet daher nach und nach gänzlich, wenn die entsprechenden Bedingungen vorhanden sind, z. B. in der oberen, mäßig feuchten Schicht der Bodenarten. Leider fehlt es uns an umfangreichen und mit den neueren Hülfsmitteln der Wissenschaft ausgeführten Versuchen über diesen so höchst wichtigen Gegenstand. Nach den zu Anfang dieses Jahrhunderts gemachten Beobachtungen von de Saussure blieb frisches und eben erst entrindetes Eichenholz im Sonnenlichte und in einer Atmosphäre von Stickstoffgas oder unter Wasser weiß, wogegen es sich sofort dunkel färbte, wenn das Sonnenlicht auf dasselbe wirkte, während es von gewöhnlicher Luft umgeben war. Die Entstehung einer an Kohlenstoff relativ reicheren Verbindung leitet de Saussure davon ab, daß das Holz, indem es eine kleine Menge seines Kohlenstoffs durch Oxydation verliert, zugleich in beträchtlicheren Verhältnissen Sauerstoff und Wasserstoff in Form von Wasser verliert. Er suchte noch genauer den Einfluß des Sauerstoffgases auf das abgestorbene Holz durch folgenden Versuch zu ermitteln: 15,29 Gramm Sägespäne von Eichenholz, deren Feuchtigkeitsgehalt genau

bestimmt war, wurden mit Wasser angerührt und blieben fünf Wochen lang in Berührung mit der unter einer Glocke befindlichen und durch Quecksilber abgesperrten atmosphärischen Luft. Es fand sich darauf das Volumen der Luft nicht verändert, aber 198 Kubikcentimeter Kohlensäuregas statt eines gleichen Volumens verschwundenen Sauerstoffgases. Dieselben Sägespäne wurden dann, unter sonst gleichen äußeren Bedingungen wie innerhalb der Glocke, der freien Luft ausgesetzt und nach 3 Wochen auf denselben Grad der Trockenheit wie vor der Anfeuchtung gebracht; es fand sich eine Verminderung ihrer trockenen Substanz von 0,796 Gramm. Von diesem verschwundenen Gewichte berechnet de Saussure nach Maßgabe der freigewordenen Kohlensäure 0,159 Gramm für Kohlenstoff und das Uebrige als Wasser. In Uebereinstimmung mit dieser verhältnißmäßig größeren Abscheidung der Elemente des Wassers fand er in der an der Oberfläche entstandenen dunkelbraun gefärbten Kruste einen relativ größeren Kohlenstoffgehalt als in dem ursprünglichen Holze. Die bei der Weißfäule des Holzes, im Innern des Stammes bei Abschluß der Luft, stattfindenden Veränderungen schreibt er dem Verluste der nach seiner Meinung kohlenstoffreicheren Extractivstoffe zu. Auch stellte er besondere Versuche über die Beziehung der durch Wasser extrahirbaren Bestandtheile des Holzes zu der Verwesung des letzteren an und fand, daß das Sauerstoffgas auf ein seiner Extractivstoffe beraubtes Holz eine geringere Wirkung als auf das unausgelaugte ausübt. Liebig erklärt den Umstand, daß neben der bei der Verwesung frei werdenden Kohlensäure immer zugleich Wasserstoff und Sauerstoff nach dem Verhältniß der Zusammensetzung des Wassers abgeschieden werden, durch die Annahme: es werde nicht der Kohlenstoff, sondern der Wasserstoff auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs oxydirt und die Kohlensäure stamme von den Elementen des Holzes. Ueber die Veränderungen von Eichenholz geben folgende von Meyer und Wilt gefundenen Zahlen Auskunft. Dieselben fanden in 100 Theilen

	frischem Eichenholz	an der Luft verfaultem Eichenholz hellbraun	dunkelbraun
Kohlenstoff	49,9—50,4	53,6	56,2
Wasserstoff	6,0— 6,2	5,2	4,9
Sauerstoff und Stickstoff	43,6—44,0	41,2	38,9.

Vermodertes Eichenholz enthält dagegen nach Liebig 47,6 Kohlenstoff, 6,2 Wasserstoff, 44,9 Sauerstoff und 1,3 Asche. Diese Zahlen zeigen uns, daß bei der Zersetzung an der Luft mehr Wasserstoff ausgeschieden wird, so daß kohlenstoffreichere Produkte entstehen, während unter Wasser im Verhältniß zum Wasserstoff mehr Kohlenstoff ausgeschieden war. Da der Humus unter den seiner fortgesetzten Verwesung günstigen Bedingungen nach und nach vollständig verzehrt, d. h. in gasförmige Verbindungen (bei der Verwesung wahrscheinlich nur Kohlensäure und Wasser) verwandelt wird, so läßt sich daraus mit Sicherheit folgern, daß bei dieser fortgesetzten Verwesung die Ausscheidung von Kohlenstoff in Form von Kohlensäure hinter der Oxydation des Wasserstoffs nicht zurückbleibe, sondern vielmehr der Kohlenstoff selbst an der Oxydation

sich betheilige. — Zu den vorzüglichsten den Verwesungsproceß fördernden Ursachen außer denjenigen, welche das Hinzutreten der atmosphärischen Luft und die Entfernung der gebildeten Kohlensäure gestatten, gehört ein großes Maß von Feuchtigkeit, Wärme und die Gegenwart von alkalischen Substanzen. Im vollkommen trockenen Zustande erhält sich die Pflanzenfaser, gleichwie die meisten organischen Stoffe, selbst in reinem Sauerstoffgase unverändert. Indessen ist schon die aus der Atmosphäre aufgenommene Feuchtigkeit genügend, einen langsamen Zersetzungsproceß zu gestatten. Nach den Wahrnehmungen, welche Bodenarten von nur mäßig feuchter oder mehr trockener Beschaffenheit darbieten, sofern in ihnen nämlich die organischen Reste rascher verschwinden und demgemäß auch eine unvollkommenere Ansammlung von Humus stattfindet als in feuchterem Boden muß man schließen, daß ein geringes Maß von Feuchtigkeit der fortgesetzten Verwesung des bereits gebildeten Humus günstiger ist oder der Verwesungsproceß unter diesen Bedingungen gleich von vornherein einen Verlauf nimmt, wobei überhaupt keine humusartigen Zersetzungsprodukte sich bilden, sondern der Kohlenstoff der organischen Substanz in gleichem Verhältniß wie der Wasserstoff oxydirt wird. Hiermit scheint die andere Beobachtung im Widerspruch zu stehen, daß einzelne Partien animalischen Düngers oder Holztheile, Stücke torfigen Moders u. dgl. gerade in trockenem Boden oft Jahre lang fast unverändert liegen bleiben, während dasselbe unter fast gleichen Bedingungen in feuchtem Boden nicht geschieht; auch die verhältnißmäßig reichliche Ansammlung von Humus in trockenem Haideboden ist dahin zu rechnen. Diese Anomalie erklärt sich theils aus dem Umstande, daß größere zusammenhängende Stücke animalischen Düngers durch einen gewissen Grad der Austrocknung ihre ursprüngliche schwammartig lockere, der Einwirkung der Feuchtigkeit und der Luft zugängliche Beschaffenheit verlieren, sie gehen in einen verdichteten trockenen Zustand über, welcher sie chemisch unthätig macht, ähnlich wie es trockener Leim im Gegensatze zu aufgeweichtem ist und tragen vermöge ihres physikalischen Verhaltens dazu bei, den Boden in ihrer Umgebung über dasjenige Maß hinaus trocken zu machen, wobei eine raschere Verwesung noch möglich ist. Dasselbe gilt von Torf- oder Moderstücken, welche, nachdem sie einmal ausgetrocknet sind, das in dieser Form aufgenommene Wasser leicht wieder verlieren und den Boden, welchem sie beigemengt sind, in einen der allzugroßen Abtrocknung günstigen Zustand versetzen. Bei der Haideerde kommt noch dazu, daß der chemische Charakter ihrer Gemengtheile der Verwesung einen größeren Widerstand leistet. — Daß Wärme den Verwesungsproceß unterstützt, ist schon nach allgemeinen chemischen Grundsätzen zu erwarten, wird aber noch besonders durch die Erfahrung im Großen vielfach bestätigt, wenn wir den Einfluß des Klimas beobachten, wie er sich unter übrigens gleichen Bedingungen geltend macht: bei derselben Menge verwesender und jährlich neu hinzukommender organischer Substanz bei ähnlichen Boden- und Feuchtigkeits-Verhältnissen finden wir in dem wärmeren Klima oder bei benachbarten Orten in der wärmeren Lage (z. B. bei einem Berge am Südabhange), die geringere Ansammlung von Humus, so daß z. B. eine Torfbildung

in den Tropen nach Boussingault ganz unbekannt ist. Ebenso sehen wir auf unseren Feldern den untergepflügten Dünger, im Walde den Laubabfall während der wärmeren Jahreszeit rasch verschwinden, während er vom Herbst bis zum Frühjahr kaum eine Veränderung erlitten zu haben schien. Da geringere Feuchtigkeit und Wärme des Bodens sich gegenseitig unterstützen und beide durch Lockerung befördert werden, so muß die mechanische Bearbeitung des Bodens zur raschen Verwesung der organischen Reste wesentlich beitragen und daher insofern befruchtend wirken, als die Verwesungsprodukte oder die bei der Verwesung frei gewordenen Pflanzennahrungsstoffe den Gewächsen zu Gute kommen. Was endlich die Gegenwart alkalischer Substanzen in Bezug auf ihre Betheiligung am Verwesungsprocesse betrifft, so ist es vorzugsweise das kohlensaure Calcium, welches in der freien Natur diese Wirkung im größten Umfange ausübt. Ueberall, wo es zugegen ist, nimmt die Zersetzung organischer Reste einen ganz anderen Charakter an, sowohl was die Beschaffenheit als auch die beschleunigtere Verwesung der Zersetzungsprodukte betrifft. Man sieht dies deutlich in Gebirgen, wo Kalkboden und kalkfreie Bodenarten mit einander abwechseln, ebenso auf gemergelten Feldern im Gegensatze zu denen, welche des Mergelns bedürftig sind. Schon im ersten Bande dieses Lehrbuches (S. 491) wurde ein wiederholt mit gleichem Erfolge von Schulze angestellter Versuch mitgetheilt: es erwies sich nämlich durch jenen Versuch, daß humose Erde, welche schon durch ihre saure Beschaffenheit den Mangel an kohlensaurem Calcium verrieth, das Sauerstoffgas in der umgebenden Luft weit langsamer consumirte, als wenn dieselbe Erde mit kohlensaurem Calcium vermischt war. Die durch die Gegenwart des kohlensauren Calciums erhöhte Disposition organischer Stoffe oder ihrer Zersetzungsprodukte sich zu oxydiren, spricht sich u. a. auch in der Betheiligung des Kalkes bei der Salpeterbildung aus. Als Beispiele von der durch Alkalien erhöhten leichten Oxydirbarkeit organischer Stoffe erinnern wir uns an die Gerbsäure sowie an die Pyrogallussäure als solcher Körper, auf welche das Gesagte Anwendung findet. Wenn basische und alkalische Stoffe dem Verwesungsprocesse förderlich sind, so wird derselbe auf der anderen Seite durch wässerige Säuren, also auch durch die sauren Verbindungen, welche bei der Humification sich bilden, gehemmt. Im Allgemeinen läßt sich annehmen, daß alle abgestorbenen Pflanzenreste bei ihrer Fäulniß, Verwesung oder Vermoderung Zersetzungsprodukte liefern, welche sich durch Gehalt an freier Säure auszeichnen. Diese Säure finden wir daher, und können sie leicht durch Lackmuspapier nachweisen, überall da, wo keine basischen Stoffe, also namentlich kein kohlensaures Calcium in hinreichender Menge vorhanden waren, also in allem sogenannten „sauren Humus“. Da dieser Begriff im Folgenden noch näher erörtert werden soll, so verweilen wir jetzt nicht länger dabei, sondern gedenken nur noch anderer Stoffe, welche der Verwesung förderlich werden oder ihr entgegen wirken können. Zu den ersteren möchte vielleicht das Eisenhydroxyd zu rechnen sein, da wenigstens die Erfahrung vorliegt, daß eisenhaltige, namentlich leichtere, Bodenarten den Dünger sehr rasch verzehren. Vom Aetzkalk dürfen wir

noch größere Wirkungen erwarten als vom kohlensauren Calcium; indessen will man doch auch häufig gerade umgekehrt vom Mergel einen besseren Erfolg als von einer Düngung mit gebranntem Kalk beobachtet haben. Denkbar ist es, daß der letztere nicht nur die in dem Humus vorhandene freie Säure neutralisirt, sondern sich auch mit den an und für sich nicht sauren Gemengtheilen des Humusgemisches verbindet und daher bei der verhältnißmäßig geringen Menge, welche zu einer Kalkdüngung in Anwendung kommt, nicht ausreicht, um die alsbald wieder zum Vorschein kommenden freien Säuren zu neutralisiren. Daß auch Ammoniak und kohlensaures Ammonium ihre alkalischen Eigenschaften geltend machen, um theils der Entstehung freier Säure vorzubeugen, theils unmittelbar der Verwesung förderlich zu sein, ist keinem Zweifel unterworfen. Nur bei einer relativ größeren Menge stickstoffhaltiger organischer Substanz neben der verwesenden Holzfaser oder anderen nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzten Verbindungen kann der Verwesungsproceß einen Verlauf nehmen, wobei Ammoniak oder kohlensaures Ammonium frei wird. Da dies beim Stalldünger und ähnlichen Gemischen der Fall ist, so sollte man meinen, daß regelmäßig wiederholte Mistdüngung dem Versäuren eines nicht gerade übersumpften Bodens vorbeugen müsse, selbst wenn derselbe kein kohlensaures Calcium enthält; die Erfahrung beweist aber das Gegentheil, und es ist auch leicht erklärlich, wenn man bedenkt, daß das Ammoniak oder vielmehr die löslichen Salze desselben, welche sich im Dünger und im gedüngten Boden bilden, in relativ größerer Menge von den Pflanzen aufgenommen werden oder durch andere Ursachen aus dem Boden verschwinden, als die zurückbleibenden stickstofffreien humusartigen Verwesungsprodukte. — Was die der Verwesung entgegenwirkenden äußeren Bedingungen betrifft, so ergeben sie sich schon zum Theil aus dem Bisherigen durch Umkehrung oder Beschränkung der jenem Processe förderlichen Ursachen, als: Mangel oder Uebermaß von Feuchtigkeit, verminderte Temperatur, Gegenwart freier Säure. Daß alle den Zutritt der Luft hemmenden oder die Einwirkung des Sauerstoffs hindernden Ursachen in gleichem negativen Sinne wirken, liegt schon in dem bereits definirten Begriffe der Verwesung. Endlich gehören dahin alle eigentlich antiseptisch wirkenden Ursachen, welche bereits oben erwähnt wurden.

§. 283. Der Verwesung gegenüber steht die Vermoderung, d. i. die bei sehr beschränktem oder ganz gehindertem Zutritt der Luft stattfindende Zersetzung der Holzfaser und anderer organischer Körper, welche dadurch in humusartige Produkte umgewandelt werden. Dieser Proceß ist noch viel weniger aufgeklärt als die Verwesung und er scheint im Allgemeinen auch mannigfaltiger und complicirter zu sein, sowohl in den Vorgängen selbst, als in den Zersetzungsprodukten. Daß die letzteren häufig nicht die gewöhnliche dunkle Färbung der eigentlichen Humusstoffe annehmen, zeigt uns u. a. das weißfaule Holz und umgekehrt finden wir oft Gelegenheit zu beobachten, wie solche bei Abschluß der Luft entstandene farblose oder nur schwach gefärbte Vermoderungsprodukte alsbald eine bräunliche Färbung annehmen, sobald sie den Bedingungen der Verwesung

anheim fallen; der alsdann eintretende Oxydationsproceß ist nicht selten von der bekannten Phosphorescenzerscheinung begleitet, welche ohne bemerkliche Wärmeentwickelung doch auf einem eigentlichen Oxydationsvorgange beruht, durch mäßige Feuchtigkeit unterstützt und durch einen gewissen Wärmegrad befördert wird. Schulze fand, daß in solchem leuchtenden weißfaulen Holze weder Vibrionen noch andere mikroskopische thierische Organismen an der Erscheinung Theil haben, und daß letztere durch Abschluß der Luft sogleich unterdrückt wird. Liebig machte darauf aufmerksam, daß an mehreren Orten, z. B. vom Meißner in Kurhessen an bis zur Eifel, das häufige Vorkommen von Säuerlingen, d. i. kohlensäurereichen Quellen, im Zusammenhange stehe mit den durch solche Gegenden hin verbreiteten Braunkohlenlagern. Das freie Kohlensäuregas, welches sich aus feuchten Braunkohlen, z. B. in Braunkohlengruben u. dgl. aus feuchtem Torfe entwickelt, enthielt wechselnde, immer aber nur geringere Mengen von Wasserstoffgas oder Grubengas (CH_4) beigemengt. Auch die im Untergrunde des Ackerbodens, überhaupt in den vom atmosphärischen Sauerstoff nicht mehr berührten Erdschichten stattfindende Ausscheidung von Kohlensäure ist in ähnlichem Sinne zu deuten wie da, wo größere Mengen vermodernder organischer Substanz zusammengehäuft sind. Die geringen Quantitäten aufgelöster organischer Körper, welche mit dem nach unten sickernden Wasser dorthin gelangen, oder auch feinere Pflanzenwurzeln, welche in solche Tiefe hinabsteigen, können das Material dazu abgeben und erklären die Gegenwart der Kohlensäure im gewöhnlichen Quellwasser. Statt der Kohlensäure oder in Begleitung derselben beobachten wir häufig die Entwickelung von Grubengas, jener brennbaren Gasart, welche wegen der Explodirbarkeit der mit diesem Gase gemengten atmosphärischen Luft den Betrieb der Steinkohlengruben und anderer Bergwerke so sehr gefährlich macht. Blasen von dieser Gasart steigen beständig aus dem Grunde stagnirenden Wassers empor und man kann sie zu jeder Zeit in beliebiger Menge aufsammeln, wenn man den Boden solcher Sümpfe mit einem Stock aufrührt. Geringer Luftzutritt zu den in Vermoderung begriffenen Stoffen scheint die Freiwerdung des Grubengases zu verhindern, vielleicht vermöge der Eigenschaft jener Stoffe, die allmälige Vereinigung von Sauerstoffgas mit Wasserstoff und anderen brennbaren Luftarten zu veranlassen. Es ließe sich also annehmen, daß wirklich Grubengas oder Kohlensäure durch den Zersetzungsproceß gebildet würde, dasselbe unterliege aber neben seiner geringen Menge sofort der Oxydation, wenn es nach seiner Freiwerdung mit entsprechend kleinen Mengen von Sauerstoffgas, welches an und für sich zur Unterhaltung eines eigentlichen Verwesungsprocesses unzureichend sein würde, in Berührung käme. Nicht selten mag auch wohl die Oxydation bei vollständigem Abschluß der Luft durch schwefelsaure Salze oder Metalloxyde (besonders Eisenoxyd) vermittelt werden; denn Schwefelmetalle gehören zu den gewöhnlichen Begleitern der Braunkohle und Steinkohle und es ist bekannt, daß die schwefelsauren Salze der betreffenden Metalle in Berührung mit faulenden oder vermodernden organischen Substanzen vollständig reducirt werden. Die Bildung von Schwefelmetallen kann auch

von dem bei der Zersetzung eiweißhaltiger Stoffe entstehenden Schwefelwasserstoff herrühren, da ja diese Körper stets Schwefel enthalten. Die Bedingungen, unter welchen bei der Vermoderung nur Kohlensäure oder diese gemengt mit Grubengas oder endlich letzteres allein frei wird, sind sowohl von den begleitenden Ursachen, als namentlich wie es scheint, von dem Grade abhängig, bis zu welchem der Zersetzungsproceß vorgeschritten ist. Bei der Zersetzung unter Wasser und bei Gegenwart fermentartig wirkender stickstoffhaltiger Verbindungen beobachten wir gewöhnlich eine Entwickelung brennbarer Gase und schon in den ersten Stadien der Vermoderung, während da, wo kein überschüssiges Wasser vorhanden ist und katalytische Wirkungen ausgeschlossen sind, die Freiwerdung brennbarer Gase so lange ausgeschlossen zu sein scheint, bis die ursprünglich braunkohlenartige Substanz anfängt in Steinkohle überzugehen. — Das Gasgemenge, welches von den Steinkohlen eingeschlossen ist, zeigt eine außerordentlich wechselnde Zusammensetzung, wie dies eine Reihe von Untersuchungen v. Meyer's zeigt: derselbe fand in Kohlen von verschiedenem Ursprunge

Kohlensäure . .	1,15—49,95	Procent
Grubengas . .	0—91,76	„
Stickstoffgas . .	0—89,91	„
Sauerstoff . .	0—85,65	„
ölbildendes Gas .	3,2—13,06	„

Ueber die Veränderung, welche die Cellulose im Laufe der Zeit durch ihre Zersetzung erleidet, giebt uns folgende Zusammenstellung Auskunft. Es enthalten durchschnittlich in Procenten:

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff
Cellulose	52,65	5,25	42,10
Torf	60,44	5,96	33,60
Lignit	66,96	5,27	27,76
erdige Braunkohle .	74,20	5,89	19,90
Steinkohle	76,18	5,64	18,07
Steinkohle	90,50	5,05	4,40
Anthracit	92,85	3,96	3,19

§. 284. Die praktische Landwirthschaft hat schon lange als auf eine der bedeutsamsten Aufgaben der Agriculturchemie hingeblickt: die Zersetzung der organischen Gemengtheile der verschiedenen Mistarten je nach der Beschaffenheit des verwendeten Futters und der Einstreu, nach der Art der Aufbewahrung, im Stall, auf der Miststätte und im Boden genauer zu untersuchen, ferner über die Verwesung und Vermoderung der organischen Stoffe in den verschiedenen Bodenschichten, und je nach der Feuchtigkeit und sonstigen Bodenbeschaffenheit, und endlich über die verschiedenen Torf- und Moderarten, welche als Düngungsmaterial oder als Verbesserungsmittel des Mistes in Anwendung kommen, wenigstens

in so weit eine befriedigende Auskunft zu geben, als die über diese wichtigen Gegenstände vorliegenden praktischen Probleme einer fördernden wissenschaftlichen Begründung bedürfen. Bis jetzt ist noch wenig dafür geschehen, um jenen Anforderungen zu genügen, denn wenn auch umfangreiche Arbeiten über diesen Gegenstand angestellt sind, so sind die Resultate derselben im Verhältniß zu der aufgewendeten Mühe nur gering zu nennen; die Ursache dazu haben wir darin zu suchen, daß das ganze Humus-Capitel, wie schon oben erwähnt, ein für die exakte chemische Forschung höchst complicirtes und schwieriges ist, ja daß wir noch nicht einmal wissen, ob die mit besonderen Namen bezeichneten Humusstoffe wirklich chemische Individuen sind oder nicht. Der Anfang zu derartigen Arbeiten wurde gemacht durch die zuerst von Boullay und Malaguti, später von Mulder angestellten Untersuchungen über die durch kräftigere chemische Agentien, besonders durch Einwirkung verdünnter Säuren auf organische Stoffe erzeugten humusartigen Verbindungen. Diese Untersuchungen dienten als Grundlage, worauf der letztgenannte holländische Chemiker fortarbeitete, um den chemischen Charakter der in den Ackererden und Moderarten vorkommenden Humusstoffe genauer festzustellen, als es durch die vorausgegangenen, für die damaligen wissenschaftlichen Hülfsmittel allerdings schon sehr verdienstvollen Arbeiten von de Saussure, Braconnot, Sprengel und Berzelius geschehen war.

Es ist bekannt, daß, wenn man eine Zuckerauflösung längere Zeit kocht, zuerst die Krystallisirbarkeit des Zuckers verloren geht, darauf die Flüssigkeit die bräunliche Farbe des Syrups annimmt, und zuletzt braune Flocken abgeschieden werden, welche bei fortgesetztem Kochen sich so lange vermehren, als noch feste Substanz von zersetztem Zucker in Auflösung vorhanden ist. Es geschieht dies sowohl beim Zutritt als bei Abschluß der Luft, nur mit dem Unterschiede, daß der Luftzutritt die Beschaffenheit der sich abscheidenden braunen Substanz ändert. Je höher die Temperatur der erhitzten Flüssigkeit ist, um so rascher gehen jene Veränderungen vor sich; weshalb, wenn die Zuckerlösung im Kochen bleibt und durch Verdunstung des Wassers mit zunehmender Concentration der Siedepunkt steigt, die Zersetzung des Zuckers beschleunigt wird. Besonders aber trägt die Gegenwart von Säure zur Beschleunigung jener chemischen Metamorphosen bei, und die Säuren wirken um so kräftiger, je stärker und je weniger mit Wasser verdünnt sie sind. Rohrzucker verwandelt sich zuerst in Frucht- dann in Traubenzucker, und dieser darauf in Wasser und Glucinsäure, letztere bei Luftzutritt zugleich in Apoglucinsäure. Fortgesetztes Kochen bewirkt eine weitere Zersetzung in Ameisensäure, Wasser und Ulminsubstanz (Ulmin und Ulminsäure). (Der letztere Name Ulmin bezeichnete ursprünglich eine aus Ulmen durch die Rinde ausschwitzende schleimige Substanz, welche sich an der Luft in einen braunen extractabsatzähnlichen Körper umwandelt. Derselbe Name ging später auf die an der Luft aus Extracten sich absetzenden braunen Stoffe im Allgemeinen über.) Mulder deutet diese Metamorphose durch die Annahme, daß 7 Moleküle Rohrzucker, 7 $C_{12}\ H_{22}\ O_{11}$, sich umsetzen in 4 Moleküle Ulminsubstanz $= 4\ C_{20}\ H_{16}\ O_7$, 4 Moleküle Ameisensäure und 41 Mol.

Wasser. Bei einem Verhältniß von 1—1 $\frac{1}{2}$ Theilen Schwefelsäure auf 15 Theile Wasser und 5 Theile Zucker erhielt er aus 100 Th. Zucker durchschnittlich 18 Theile trockner Ulminsubstanz. Wenn bei der Bildung der Ulminsubstanz atmosphärische Luft hinzutritt, so wird Sauerstoff absorbirt, die Ulminkörper gehen durch Wasserstoffverlust und Aufnahme von noch etwas Sauerstoff in Humin und Huminsäure, $C_{20} H_{12} O_6$, über, welche sich durch eine schwarzbraune Färbung auszeichnen, während die Ulminkörper röthlichbraun gefärbt sind. Am reinsten erhielt Schulze die Ulminsubstanzen, und zwar mit gelblichbrauner Farbe, wenn das Kochen des Gemisches unterbrochen wurde, nachdem ein Theil jener unlöslichen Verbindungen gebildet war: beim Erkalten der filtrirten Flüssigkeit schieden sie sich mit der charakteristischen Färbung als eine feine pulverförmige Substanz aus. Durch Behandlung mit Alkalien wird das Ulmin von der Ulminsäure getrennt, indem das erstere ungelöst bleibt, während die Ulminsäure sich in der alkalischen Flüssigkeit auflöst. Letztere verliert, indem sie sich mit Basen verbindet, 1 Molekül Wasser; die Formel der wasserfreien Verbindung würde daher sein $C_{20} H_{14} O_6$, während die Zusammensetzung des Ulmins ausgedrückt wird durch $C_{20} H_{16} O_7$. Das Ulmin ist in Wasser, Alkohol und Alkalien unlöslich, giebt aber mit heißen Alkalilösungen behandelt in reinem Wasser lösliche Ulminsäure; durch den Sauerstoff der Luft sowie durch verdünnte Säuren wird es in Humin übergeführt; dieselben Agentien sowie Alkalien verwandeln die Ulminsäure in Huminsäure, welche in Wasser nur wenig löslich ist, nach dem Trocknen aber darin unlöslich wird. Von den Salzen dieser beiden Säuren sind nur die der Alkalien in Wasser löslich.

Nicht nur die dem Zucker nahe stehenden Verbindungen (die Kohlehydrate), sondern auch andere, selbst die eiweißartigen Stoffe, erleiden unter dem Einflusse des Erhitzens mit wässerigen Säuren eine solche Zersetzung, daß Ulmin- und Huminsubstanzen entstehen.

Die Entstehung humusartiger Stoffe durch Einwirkung von Alkalien auf organische Verbindungen ist zwar eine im Allgemeinen wohl bekannte Thatsache, wofür u. a. die Gerbsäuren, Traubenzucker und viele andere organische Körper den Beleg geben, die so entstandenen Produkte sind aber bis jetzt noch sehr wenig bekannt. Neben der Ameisensäure und Oxalsäure, welche entstehen, wenn Holzfaser mit Kalihydrat erhitzt wird, bilden sich verschiedene gelblich oder bräunlich gefärbte Verbindungen, welche, wenn man die geschmolzene Masse in Wasser löst, und die Auflösung mit einer Säure vermischt, gefällt werden, und in ihren physikalischen Eigenschaften, annähernd auch in der Zusammensetzung, sich den humusartigen Säuren anschließen.

§. 285. Die in den Ackererden und andern Bodenarten, desgleichen im Torf und Moder vorkommenden Humusstoffe sind immer als ein Gemenge einer größeren oder kleineren Zahl verschiedenartiger Verbindungen anzusehen, welche zwar in ihren allgemeinen und besonderen Eigenschaften sehr von einander abweichen, aber doch auch nach manchen, und zwar den gerade für ihre Bedeutung als Bodengemengtheile wichtigsten Beziehungen übereinstimmen. Diese für alle humusartigen Stoffe

charakteristischen Merkmale beziehen sich sowohl auf ihr physikalisches Verhalten, als auch auf ihren chemischen Charakter, und nach beiderlei Beziehungen sind sie für uns würdige Objekte eines sorgfältigen Studiums, selbst wenn wir auf eine genauere Kenntniß derselben vorläufig noch Verzicht leisten müssen. — Die allgemeinen physikalischen Eigenschaften der Humusstoffe treten hauptsächlich hervor im Gegensatze zu den unorganischen Bodengemengtheilen, und werden daher am besten in die Bodenkunde zu verweisen sein. Es möge genügen, Folgendes hier darüber zu bemerken: Was zunächst die Volum- und Gewichts-Verhältnisse und die hieraus abgeleiteten Eigenschaften betrifft, so geht nach dieser Beziehung das eigenthümliche Verhalten der Humusstoffe hervor, theils aus dem an und für sich geringen specifischen Gewichte der organischen Substanzen und ihrer Zersetzungsprodukte, theils aus der fein zertheilten aufgelockerten Beschaffenheit, durch welche sich die meisten Formen des Humus auszeichnen. Wir haben hierin einen dreifachen Typus; erstens denjenigen des verwesenden oder vermodernden Holzes, wo also zu der Eigenthümlichkeit, welche der Stoff als solcher darbietet, noch die zellige Structur und der von dieser abhängige Grad der Porosität hinzukommt. Diese Porosität ergiebt sich bei solchen Pflanzentheilen, z. B. festen Hölzern, welche durch Austrocknung oder Befeuchtung ihr Volum nur wenig ändern, annähernd aus dem scheinbaren specifischen Gewichte, bei saftigen Gewächsen zugleich aus der Menge trockener Substanz. Nehmen wir für die Hölzer als Durchschnittszahl ihres scheinbaren specifischen Gewichtes 0,6, und als specifisches Gewicht der Holzfaser 1,56, so wiegen 1000 Kubikcentimeter Holz 600 Grm., und die darin enthaltene Holzsubstanz nimmt den Raum von 384,6 Grm. Wasser ein, die leeren Zwischenräume in 1 Liter Holz betragen also 615,4 Kubikcentimeter, oder 100 Volumina trockenen Holzes können, da dasselbe sich beim Anfeuchten noch ausdehnt, über 61,54 Raumtheile Wasser in die Zwischenräume aufnehmen; dies läßt sich auch so ausdrücken: 384,6 Raumtheile Holzfaser (ohne Poren gedacht) befinden sich vermöge der Holzstructur in so ausgedehntem Zustande, daß sie 615,4 Raumtheile Luft oder Wasser in ihre Zwischenräume aufzunehmen vermögen, was ungefähr einem Verhältniß von 100 : 160 entspricht. Dem Gewichte nach kommen auf 100 Theile Holz 102,5 Wasser, welches von den Poren des Holzes aufgenommen wird; wir sagen: die wasserhaltende Kraft des Holzes sei gleich 102,5 Procent. Bei saftigeren Pflanzentheilen kann sich die wasserhaltende Kraft bis über 1000 Procent erhöhen. Die durch den Humificationsproceß bewirkte Volumsverminderung ist beim eigentlichen Holze nur gering, und daher gilt vom vermoderten Holze oder überhaupt dem aus holzigen Pflanzentheilen hervorgegangenen Humus, was ihre Lockerheit, Porosität und wasserhaltende Kraft betrifft, dasselbe wie von dem Holze selbst: verglichen mit den unorganischen Bodengemengtheilen leisten sie in den genannten Beziehungen so viel, daß auch verhältnißmäßig geringe Mengen derselben eine sehr wesentliche Betheiligung an der Normirung der aus jenen Bedingungen hervorgehenden physikalischen Eigenschaften der Bodenarten haben. — Der zweite Typus, welchen der

Humus in seinem mechanischen Verhalten darbietet, wird am besten repräsentirt durch die künstlich dargestellte Ulmin- oder Huminsubstanz, wie sie sich beim fortgesetzten Kochen einer angesäuerten Zuckerlösung aus der Flüssigkeit ausscheidet: ein feines lockeres Pulver, welches seine pulverförmige Beschaffenheit weder beim Austrocknen, noch beim Anfeuchten verliert. Die Lockerheit dieses Pulvers findet einen Zahlenausdruck in der wasserhaltenden Kraft desselben, welche nach Schulze's Beobachtungen zwischen 150 und 200 Procent beträgt, also höchst bedeutend ist. — Als dritten Typus können wir das charakteristische Verhalten der aus einer alkalischen Auflösung durch Säuren niedergeschlagenen humusartigen Säuren ansehen. In diesem Zustande haben sie eine ähnliche gallertartige voluminöse Beschaffenheit, wie Stärkekleister, Kieselgallerte, frisch gefälltes Eisen- und Aluminiumhydroxyd und manche andere amorphe Körper, welche sich durch eine ähnliche feine Zertheilung ihrer Substanz auszeichnen. Ebenso haben die Humussäuren mit letztgenannten Körpern die Eigenschaft gemein, daß sie beim Austrocknen diesen gallertartigen Zustand und mit ihm das Vermögen, bedeutende Mengen von Wasser mechanisch festzuhalten, wieder einbüßen: sie ziehen sich auf ein viel kleineres Volumen zusammen, indem sie zuletzt zu unregelmäßig kleinen Stücken von muschligem Bruch und glänzend schwarzer der Pechkohle ähnlicher Farbe zerfallen. Werden sie in diesem letzteren Zustande mit Wasser befeuchtet, oder auch selbst mit Wasser in Berührung fein pulverisirt, so nehmen sie doch nicht wieder die vorigen physikalischen Eigenschaften an, sondern behalten eine mehr pulverförmige Beschaffenheit. Filtrirt man den Niederschlag, welchen wässerige Säuren in der Auflösung eines humussauren Alkalis hervorbringen, so läßt derselbe nach dem Austrocknen nur 5 bis 7½ Procent trockener Substanz zurück welches einer wasserhaltenden Kraft von 1250 bis 1900 Procent entspricht. Wenn ein Stoff von dieser bedeutenden wasserhaltenden Kraft einer Erdmischung beigemengt wäre, und wenn er dieselbe durch Austrocknung nicht verlöre, so würden schon ganz geringe Mengen desselben dazu dienen können, das entsprechende Verhalten der Erdart wesentlich zu erhöhen: denken wir uns z. B. einen Boden, der ohne solche Beimengung eine wasserhaltende Kraft von 30 Procent zeigt, so würde durch Hinzufügung von 1 Theil jener Stoffe zu 100 Theilen der Erde die wasserhaltende Kraft der letzteren von 30 auf beinahe 50 Procent erhöht werden. Nach dem Austrocknen finden wir aber die wasserhaltende Kraft der Humussäure bis 129 Procent vermindert. Die in der Natur vorkommenden Humusarten, also die Torf- und Modererden, der Humus der gewöhnlichen Bodenarten ꝛc. repräsentiren in ihren verschiedenen Gemengtheilen mehr oder minder den dreifachen Typus, welchen die künstlichen Humusverbindungen in Bezug auf ihre Aggregatverhältnisse und die davon abgeleiteten physikalischen Eigenschaften zeigen, indem einzelne Gemengtheile die pflanzliche Zellstructur beibehalten haben, andere eine mehr pulverförmige Beschaffenheit besitzen, und ebenso begegnen wir in schlammigen unter Wasser gebildeten Ablagerungen einem Typus, welcher an die aus der wässerigen Lösung gefällten Humussäuren erinnert. Je

nach dem mehr oder minder vorgeschrittenen Verwesungs- oder Vermoderungsproceß, je nach den der Zersetzung unterworfenen Materialien und den begleitenden Bedingungen waltet der eine oder der andere Typus vor, und innerhalb gewisser Grenzen findet daher eine große Mannigfaltigkeit statt, ohne daß jedoch irgend eine Humusart den allgemeinen Charakter verleugnet, welcher unter den verschiedenen Bodenbestandtheilen die humusartigen Stoffe im Gegensatz zu den unorganischen Gemengtheilen auszeichnet. Den letzteren in entsprechenden räumlichen oder Gewichtsverhältnissen beigesellt, trägt jede Art von Humus wesentlich dazu bei, in den erläuterten physikalischen Beziehungen als ein ausgezeichnetes, kaum durch irgend einen anderen Stoff zu ersetzendes Corrigens zu dienen. Die Mannigfaltigkeit der natürlichen Humusarten, was ihre räumlichen und Gewichtsverhältnisse betrifft, spricht sich u. a. deutlich aus in den Extremen, welche man für das scheinbare specifische Gewicht verschiedener Sorten Torf gefunden hat: während nämlich das niedrigste specifische Gewicht des Rasentorfes = 0,113 beträgt, steigt dasjenige des Pechtorfes bis zu 1,033, wonach das Gewicht eines Kubikfußes Torf zwischen $7\frac{1}{2}$ Pfund und beinahe 70 Pfund schwanken würde. Bei verschiedenen Abwägungen frischen strohigen Düngers (im trockenen Zustande) fand Schulze das Gewicht eines Kubikfußes durchschnittlich = 15 Pfund, welches jedoch auch bei vorwaltendem Stroh sich bis zu 6 Pfund erniedrigte und im umgekehrten Falle bis zu 30 Pfund erhöhte. — Die Hygroskopicität des Humus entspricht im Allgemeinen derjenigen des Holzes und anderer organischer Körper: im fein pulverisirten Zustande der feuchten Luft ausgesetzt absorbirt er 20 bis 30 Procent Wasser, wovon er bei gewöhnlicher Temperatur selbst in trockener Luft die Hälfte zurückbehält. — In der wasserhaltenden Kraft, d. i. dem Vermögen, das mechanisch in die Zwischenräume aufgenommene Wasser den verdunstenden Einwirkungen der Wärme und der Luft zu entziehen, oder den die Austrocknung bedingenden Ursachen entgegenzuwirken, verhalten sich die Humusarten höchst ungleich unter einander. Es läßt sich als allgemeiner Grundsatz darüber aussprechen: daß, je gelatinöser die Beschaffenheit einer Humusart ist, sie das Wasser um so mehr zurückhält, und umgekehrt. Wir sehen dies am besten beim Torf, welcher im frischen Zustande sehr schwer austrocknet, aber nachdem er einmal durch vollständiges Austrocknen in den verdichteten oder verhärteten Zustand übergegangen ist, sich gerade entgegengesetzt verhält, so daß er in dieser Abänderung zu den wirksamsten Mitteln gehört, einem naßkalten Boden diese fehlerhafte Beschaffenheit zu nehmen. Aehnlich wie trockener Torfmull wirken alle organischen Stoffe, welche sich durch einen besonderen das Eindringen der Luft in die Zwischenräume gestattenden Lockerheitsgrad auszeichnen; weshalb ja auch bekanntlich strohiger Dünger so vorzügliche Dienste leistet, um im Frühjahre den Acker, welchem er untergepflügt wird, rasch abzutrocknen und zu erwärmen. Ueberhaupt ist nach diesem Gesichtspunkte der auf das mechanische Verhalten und die Erwärmung des Bodens bezügliche Unterschied zwischen den verschiedenen Mist- und sonstigen Düngerarten zu beurtheilen.

Wenn oben ausgeführt wurde, daß der Humus als Corrigens für die wichtigsten physikalischen Eigenschaften der Bodenarten, denen er beigemengt ist, diene, so kann damit keineswegs gemeint sein, einen Boden für um so werthvoller zu halten, je mehr in ihm die humosen Stoffe prävaliren: abgesehen von den auf die Pflanzenernährung bezüglichen nachtheiligen Wirkungen, welche schon an und für sich manche Humusarten ausüben, oder von ihrem Mangel an einzelnen zur Ernährung der Gewächse wesentlich erforderlichen unorganischen Bestandtheilen; es giebt keine Form des Humus, welche für sich allein oder auch nur ohne überwiegende Menge daneben vorhandener unorganischer Bodengemengtheile (Sand, Thon ꝛc.) diejenigen physikalischen Eigenschaften darböte, welche der Standort aller landwirthschaftlichen Culturgewächse beansprucht. Wir können im Blumentopfe oder Mistbeete allerlei Gewächse cultiviren, wenn wir ihnen auch nur verwittertes Moos, alte Lohe, vermodertes Holz, Lauberde, verwesten Mist u. dgl. zur Unterlage geben, damit sie darin ihre Wurzeln ausbreiten, wir haben es aber dabei in unserer Hand, durch Begießen, Ueberdecken, Lüften und andere Hülfsmittel die nöthige Wärme, Feuchtigkeit und was die Pflanzen sonst von äußeren Bedingungen ihres Gedeihens verlangen, so zu reguliren, wie es ihnen jeden Augenblick dienlich ist. Auf dem Felde dagegen müssen wir die Atmosphärilien frei walten lassen, und nur diejenigen Erdmischungen sind brauchbar, welche in Wechselwirkung mit allen atmosphärischen und klimatischen Einwirkungen den Gewächsen dauernd innerhalb weiterer oder engerer Grenzen die ihnen entsprechenden physikalischen Lebensbedingungen darbieten. Bodenarten, welche zu viel Humus enthalten, und eben darum jenen Anforderungen nicht entsprechen, nennt man „überhumos“; sie sind das eine Mal zu trocken, das andere Mal zu naß, bald zu locker, bald zu fest; wegen ihrer schwammigen Natur werden sie im Winter durch den Frost zu sehr ausgedehnt und dadurch die Wurzeln der Pflanzen blosgelegt; überhaupt nach allen Beziehungen zeigen sie Mängel, welche sich auf einen oder den andern physikalischen Gesichtspunkt zurückführen lassen. — Nicht unerwähnt darf, da von den allgemeinen physikalischen Eigenschaften des Humus und seiner agronomischen Bedeutung die Rede ist, die dunkle Färbung bleiben, an welcher wir meist auf den ersten Blick die mehr oder minder reichliche Gegenwart desselben in Erdgemischen erkennen. Obschon diese Färbung in allen Abstufungen von Bräunlichgelb bis zum Schwarz wechselt, so ist doch der schwärzliche Farbenton der vorherrschende und daher vorzugsweise bezeichnende. Da bei den meisten Bodenarten nur die obere Schicht bis zu der Tiefe von 6 bis 12 Zoll, so weit wir also bei ihrer Bearbeitung mit den Ackerwerkzeugen eindringen, die Ackerkrume, welche als Verwesungsherd für die abgestorbenen Stoppel- und Wurzelüberreste und den eingemengten Dünger dient, der humushaltige Theil des Bodens ist, so markirt sich diese Schicht auch gewöhnlich ziemlich scharf und deutlich für das Auge durch den Gegensatz ihrer dunkleren Färbung gegen den meist lehmfarbigen humusarmen Untergrund. Eine Bedeutung hat die Farbe des Bodens wegen ihrer Beziehung zur strahlenden Wärme: denn der Boden erwärmt sich

im Allgemeinen unter sonst gleichen Umständen durch die Sonnenstrahlen, welche unmittelbar auf ihn wirken, nach Maßgabe seiner dunkleren oder helleren Färbung. Diese Erwärmung findet auch dann statt, wenn sie sich, wie es bei größerer Feuchtigkeit des Bodens der Fall ist, nicht als größere Temperaturdifferenz für das Gefühl oder Thermometer nachweisbar macht. — Auch das geringere Wärmeleitungsvermögen des Humus kommt mit in Betracht, wenn es sich um eine allseitige Würdigung desselben in Bezug auf die physikalischen Bodenverhältnisse handelt. Ohne uns näher hierauf einzulassen, sei nur erwähnt, daß das Wärmeleitungsvermögen eines Bodens durch organische Substanz wesentlich verringert wird. — In dem Vermögen, Gasarten, Flüssigkeiten und in denselben aufgelöste feste Stoffe mechanisch anzuziehen, und auf eine innigere an die chemische Vereinigung heterogener Körper erinnernde Weise zu binden, beobachten wir an den meisten humusartigen Stoffen ein der Kohle sehr ähnliches oder wenigstens analoges Verhalten. Dieses Verhalten hat für die Betheiligung des Humus an der Pflanzenernährung eine Bedeutung, welche gar nicht hoch genug veranschlagt werden kann: denn er wird dadurch zu einem recht eigentlichen Regulator der pflanzlichen Ernährungsprocesse, wie dies später noch ausführlich erörtert werden soll.

§. 286. Was die Löslichkeitsverhältnisse der humusartigen Stoffe betrifft, so sind die meisten derselben im Allgemeinen als schwerlöslich in den gewöhnlichen neutralen Flüssigkeiten anzusehen. Will man gewisse harzartige Verbindungen, namentlich diejenigen, welche im Torf, in der Braunkohle und ähnlichen Gemischen vorkommen, mit zu den Humuskörpern rechnen, so muß auch von einer Löslichkeit einzelner derselben in Fetten, Aether und ätherischen Oelen die Rede sein. Gewöhnlich schließt man aber jene Verbindungen, auch wenn sie bräunlich oder schwärzlich gefärbt sein sollten, und als Begleiter der eigentlichen Humusstoffe auftreten, doch von den letzteren aus, und berücksichtigt daher bei diesen nur ihre Löslichkeitsverhältnisse in Alkohol, Wasser, wässerigen Alkalien und säurehaltigem Alkohol. Nach dem Verhalten zum Wasser und wässerigen Alkalien zerfallen alle Humusstoffe in 3 Gruppen: a. diejenigen, welche für sich in Wasser löslich sind, b. die durch Vermittelung von Alkalien löslichen und c. diejenigen, welche weder von reinem noch von alkalihaltigem Wasser gelöst werden. Es muß hier gleich bemerkt werden, daß die in wässerigen Alkalien auflöslichen Humusstoffe meist auch von säurehaltigem Alkohol gelöst werden können. Von allen auf die Löslichkeit in Wasser bezüglichen Fragen drängt sich diejenige in den Vordergrund: wie sich die humusartigen Bestandtheile der Ackererden und des Düngers verhalten? Es kann bei der Beantwortung dieser Frage zunächst nur davon die Rede sein, welcher Grad von Löslichkeit dem gesammten Humusgemische des Bodens zukommt oder mit anderen Worten: wie groß die relative und absolute Menge derjenigen verbrennlichen Stoffe sei, welche sich im Wasserextracte der gewöhnlichen Erdarten befinden? Nach dem Vorgange Liebig's, welcher geradezu die Gegenwart humusartiger Verbindungen unter den in Wasser löslichen Bodenbestandtheilen

leugnete, hatte sich unter den Agriculturchemikern eine ähnliche Ansicht sehr verbreitet, wenigstens hat sie sehr dazu beigetragen, den „löslichen Humus" als etwas für die Pflanzenernährung Gleichgültiges zu deuten und ihn daher bei allen auf die Zusammensetzung der Ackererden und die Wirkung der Düngerarten auf den Boden bezüglichen Fragen zu vernachlässigen. Wenn man eine Ackererde mit denjenigen Vorsichtsmaßregeln, wodurch ein vollkommen klares Extract gewonnen wird, mit Wasser auszieht, so zeigt sich dieses Extract nie ganz farblos, sondern je nach dem Düngungszustande des Bodens mehr oder weniger gefärbt und zwar dem Madeirawein ähnlich, zuweilen auch noch dunkler. Beim Verdampfen wird die Färbung intensiver, indem sich zugleich nach und nach bräunliche Flocken unlöslich abscheiden; es bleibt ein trockener Rückstand, dessen Menge selten über $^1/_4$ Procent vom Gewichte der extrahirten Erde beträgt, selbst wenn die Erde an ihren auflöslichen Bestandtheilen fast erschöpft war (eine vollständige Erschöpfung der Ackererden an auflöslichen Stoffen gelang Schulze nie, wenn auch die Extraction mit Wasser lange fortgesetzt wurde: denn nachdem die leichter löslichen Stoffe ausgezogen sind, bleibt ein Rückstand, dessen Gemengtheile sich nicht als vollkommen unlöslich, sondern nur als sehr schwerlöslich erweisen); gewöhnlich ist die Menge des trockenen Wasserextractes nicht größer als 0,1 bis 0,15 Procent vom Gewichte der Erde, also 1 bis $1^1/_2$ Gramm aus 1 Kilogramm Erde. Wird dieser trockene Rückstand stärker erhitzt, so bietet er die gewöhnlichen Erscheinungen eines der trockenen Destillation unterworfenen Gemenges dar, worin organische Stoffe enthalten sind: unter Ausstoßung brenzlicher Dämpfe bläst er sich mehr oder minder auf und verkohlt; beim Zutritt der Luft verbrennt die Kohle meistens ziemlich leicht und es bleibt ein hellgrau oder weiß, selten röthlich gefärbtes Gemenge der im Wasser auflöslichen (durch die Glühhitze theilweise modificirten) unorganischen Bodenbestandtheile übrig. Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, daß bei Gegenwart salpetersaurer Salze statt der einfachen Verkohlung eine Verpuffung stattfindet. Für unsere vorliegende Betrachtung von Wichtigkeit ist die relative Menge der verbrennlichen und unverbrennlichen Bestandtheile der Wasserextracte. Nach zahlreichen mit den verschiedensten Erdarten von Schulze angestellten Beobachtungen beträgt die Menge der verbrennlichen Substanz ungefähr die Hälfte vom Gewicht der bei 110° getrockneten Wasserextracte; als Extrem, zwischen welchen sie schwankt, fand er 43 Procent und 67 Procent. Wenn sich annehmen ließe, daß die Gewächse Alles, was an auflöslichen Bodenbestandtheilen ihren Wurzeln zur Absorption dargeboten wird, in sich aufnehmen, so würde ihre Aschenmenge zugleich annähernd Auskunft geben über die aus dem Boden aufgenommene Menge auflöslicher organischer (humusartiger) Stoffe. Obschon jene Voraussetzung nur annähernd richtig ist, so läßt sich doch auch nicht gerade im Gegensatze dazu behaupten, daß die Pflanzen von einem Gemische aufgelöster organischer und unorganischer Verbindungen nur die letzteren aufnehmen und jene ganz unabsorbirt zurücklassen. Wenn man, um darüber Aufschluß zu erhalten, mit Auflösungen künstlich bereiteter humussaurer Alkalien experi-

mentirte und gefunden zu haben glaubte, daß letztere von den Wurzeln ausgeschlossen werden, so läßt sich dagegen nur einfach erwidern, daß das Experiment ungenau ausgeführt wurde. Bedient man sich eines Ackererdenextractes und wird der Versuch so geleitet, daß eine rasche Auslaugung der Flüssigkeit durch die Wurzeln erfolgen muß, so findet man in dem unabsorbirt gebliebenen Theile des Extractes die relative Menge der verbrennlichen zu den unverbrennlichen Bestandtheilen nicht wesentlich verändert. Schulze wandte junge Runkelrübenpflanzen zu diesem Versuche an, welche sich als zu derartigen Experimenten höchst brauchbar erwiesen hatten. Dieselben wurden, nachdem sie aus der Erde herausgenommen waren, mit den Wurzeln in schmale, cylindrische Gläser (Reagir-Cylinder mit Fuß) gestellt, welche mit Regenwasser gefüllt waren; unter fortwährendem Ersatz des verbrauchten Wassers blieben sie in diesem Glascylinder, bis sich ganz neue Saugwurzeln gebildet hatten. Mittelst eines bis auf den Boden des Cylinders reichenden Trichters wurde das Regenwasser durch das zum Versuche dienende Erdextract verdrängt und darauf die Gläser mit den Runkelrübenpflanzen an einem sonnigen Fenster aufgestellt, wo die Bedingungen einer raschen Verdunstung von Wasser durch die Blätter und die entsprechende Auffaugung von Flüssigkeit durch die Wurzeln derartig waren, daß zuweilen schon binnen zwei Stunden die Hälfte des Erdextractes aus dem Cylinder absorbirt war. Bei dem einen Versuche betrug die Menge der aufgesogenen Flüssigkeit 9,5 Gramm. Der nicht absorbirte Theil des Extractes wog 8,4 Gramm und hinterließ nach dem Abdampfen 0,031 trockenen Rückstand, worin 0,014 verbrennliche Substanz enthalten war. 100 Gewichtstheile des ursprünglichen Extractes enthielten 0,360 trockene Substanz und die letztere 0,169 verbrennliche Bestandtheile, also sogar relativ noch ein wenig mehr als die trockene Substanz der Flüssigkeit, welche übrig geblieben war, nachdem die Wurzeln über die Hälfte des Erdextractes aufgenommen hatten. — Die auf die besondere Beschaffenheit der in Wasser löslichen humusartigen Bestandtheile des Bodens bezüglichen Fragen lassen sich nach unseren bisherigen Untersuchungen nur sehr ungenügend beantworten. Ein großer Theil der aufgelösten Stoffe scheidet sich während des Verdampfens der Auflösung in bräunlichen Flocken aus; zugleich entweicht Ammoniak und es verbreitet sich ein eigenthümlicher, meist leimartiger Geruch. Vermischt man den kleinen Theil des Extractes, nachdem er beinahe bis zur Trockne verdampft ist, mit einer Säure, so scheiden sich wieder bräunliche Flocken ab, welche sich deuten lassen als humusartige, mit Ammoniak oder einem fixen Alkali verbunden gewesene Säuren. Hierbei entwickelt sich zuweilen deutlich der Geruch nach Essigsäure oder Ameisensäure. Die während des Verkohlens des trockenen Rückstandes entweichenden Dämpfe reagiren stets alkalisch, wenn das Extract von der Erde eines cultivirten Bodens herrührt und nur in den seltensten Fällen ist die Reaction, selbst wenn das Extract von einer sehr sauren, torfigen Erde bereitet war, neutral oder sauer. — Es ist viel darüber gestritten worden, ob in wässerigen Erdextracten die Humuskörper in Verbindung mit unorganischen Stoffen vorkommen könnten? Diese Frage ist von

verschiedenen Seiten direct verneint worden, ist jedoch noch nicht als entschieden anzusehen, im Gegentheil scheint es, als könnten wirklich gewisse Verbindungen von Humusstoffen mit unorganischen Körpern im Boden sich bilden und sogar bei der Ernährung der Pflanzen eine gewisse Rolle spielen. Mulder schon stellte eine Verbindung dar, welche Huminsäure, Calcium und Ammonium enthielt; Detmer drückt die Zusammensetzung dieser Verbindung durch die Formel $C_{60}\ H_{46}\ Ca_3\ (NH_4)^2\ O_{27}$ aus. Die Verbindung entsteht, wenn zu der Lösung des huminsauren Ammoniums ein Calciumsalz, etwa Chlorcalcium, gebracht wird, als ein in Wasser sehr wenig löslicher Niederschlag. E. Simon gelang es, durch Behandlung von phosphorsaurem Calcium mit Huminsäure eine Verbindung dieser letzteren mit Phosphorsäure darzustellen und damit den Nachweis von der beachtenswerthen Thatsache zu liefern, daß die Humussäure das phosphorsaure Calcium zersetzen könne. Dieser Umstand wird dadurch noch interessanter, daß Simon fand, daß die von ihm dargestellte Verbindung von Phosphorsäure mit Humussäure die Fähigkeit besitzt, durch Pergamentpapier zu dialysiren, wodurch also die Möglichkeit erwiesen ist, daß humusartige Stoffe auch direct von den Pflanzen aufgenommen werden können. Von anderen Humuskörpern ist ein solches Verhalten bisher noch größtentheils nicht erwiesen. Beachtung verdient hier auch die von Senft aufgefundene Eigenschaft gewisser Humussubstanzen, besonders des quellsauren und geïnsauren Ammoniums, eine ganze Reihe von Mineralien auflösen zu können, wodurch diesen sehr verbreiteten Verbindungen ein bedeutender Einfluß bei der Verwitterung der Felsarten zugeschrieben werden muß.

§. 287. Es ist wiederholt im Obigen ausgesprochen worden, daß unsere Kenntnisse von dem chemischen Charakter der Humuskörper noch sehr ungenügend und namentlich in praktischer Beziehung durchaus unbefriedigend seien. Da von der durch Einwirkung von Säuren und Alkalien auf organische Stoffe hervorgebrachten, überhaupt künstlichen, humusartigen Körpern schon die Rede gewesen ist, so beschränken wir uns im Folgenden auf die in der Natur vorkommenden Humusarten. Dieselben sind theils nach ihrer chemischen Zusammensetzung, auch wohl nach ihrem Vorkommen in der Natur und nach den Bedingungen ihrer Entstehung unterschieden worden. Was die Zusammensetzung betrifft, so nähern sich die Humusstoffe im Allgemeinen den Kohlehydraten in der relativen Menge des Wasserstoffs zum Sauerstoff, unterscheiden sich aber von diesen durch den sehr vermehrten Kohlenstoffgehalt, so daß der Uebergang der Holzfaser oder einer ähnlichen Verbindung in Humus angesehen werden kann, als auf der Abscheidung einer gewissen Anzahl Moleküle Wasser beruhend. Die hauptsächlichsten elementaren Bestandtheile sind Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff. Aber auch Stickstoff findet sich in den meisten natürlichen Humusgemischen. Man hat lange Zeit geglaubt, diesen Stickstoffgehalt auf absorbirtes Ammoniak zurückführen zu müssen, allein der Umstand, daß durch Behandeln mit Alkalien stets nur ein Theil desselben in der Form von Ammoniak ausgetrieben wird, macht

es sehr wahrscheinlich, daß der Stickstoff einen integrirenden Bestandtheil vieler Humuskörper ausmacht.

Mulder unterscheidet quellartige und humusartige Stoffe, zu jenen rechnet er die Quellsäure und Quellsatzsäure, zu den anderen die Geïnsäure, die Huminsäure mit dem Humin und die Ulminsäure mit dem Ulmin. Für sich in Wasser löslich sind die Quellsäure, Quellsatzsäure und Geïnsäure, zum Theil auch die Ulminsäure; in Wasser unlöslich, aber in Alkalien löslich ist die Huminsäure; in Wasser und Alkali unlöslich sind das Ulmin und Humin. —

Die Quellsäure oder Krensäure, $C_{12} H_{12} O_8$ und die Quellsatzsäure oder Apokrensäure, $C_{24} H_{12} O_{12}$, sind davon benannt, daß sie zuerst in dem Wasser der Porla-Quelle in Schweden von Berzelius aufgefunden wurden. Er fand sie demnächst in dem aus eisenhaltigen Wässern abgesetzten Ocker und in Sumpferzen; auch sind sie in dem Wasser der Torfmoore, im Torfe, selbst in vermodertem Holze, überhaupt in allen natürlichen Humusgemischen enthalten und scheinen demnach zu den allgemeinen und weit verbreiteten Zersetzungsprodukten organischer Stoffe zu gehören. Die Quellsatzsäure ist außerdem identisch mit einem der Hauptprodukte, welche aus der Einwirkung von Salpetersäure auf andere Humuskörper, desgleichen auf Kohle und Roheisen hervorgehen, und ihr Ammoniumsalz ist identisch mit der sogenannten Huminsalpetersäure, welche man aus Kohlehydraten und Proteïnkörpern erhält, und mit der aus dem Phloridzin gewonnenen Phloretinsalpetersäure. — Zur Darstellung der Quellsäure und Quellsatzsäure bedient man sich am besten fein zerriebenen Eisenockers oder Sumpferzes: das Pulver wird längere Zeit mit Kalilauge digerirt, die so gewonnene klare Auflösung mit Essigsäure übersättigt und dann mit aufgelöstem essigsauren Kupfer vermischt, so lange noch ein brauner Niederschlag von quellsatzsaurem Kupfer entsteht; die von diesem abfiltrirte Lösung neutralisirt man mit kohlensaurem Ammonium und fügt noch etwas essigsaures Kupfer hinzu, wodurch quellsaures Kupfer als olivengrüner oder auch graugrünlicher Niederschlag gefällt wird. Beiderlei Niederschläge werden, nachdem sie ausgewaschen, mit etwas Wasser angerührt, jedes Gemisch in eine Flasche gegossen, Schwefelwasserstoff hindurchgeleitet, bis die Zersetzung vollendet ist, und die Flaschen 24 Stunden hingestellt, damit das Schwefelkupfer sich absetzen und die Flüssigkeit klar davon abgegossen werden könne. Die Auflösung der Quellsäure ist gelblich, die der Quellsatzsäure braun gefärbt. Erstere im luftleeren Raume abgedampft, hinterläßt eine dunkelgelbe, rissige Masse, worin neben der freien Quellsäure noch verschiedene Salze derselben und etwas Quellsatzsäure enthalten sind; absoluter Alkohol löst daraus nur die freie Säure nebst Spuren von quellsaurem Magnesium auf. Die vollständige weitere Reinigung der Quellsäure ist sehr schwierig und vielleicht bis jetzt noch nicht gelungen. Möglichst von allen Beimengungen befreit, stellt sie eine in dünnen Schichten farblose, in dickeren blaßgelbe, durchaus unkrystallinische Masse dar, ist nach dem Austrocknen hart, rissig, undurchsichtig, geruchlos, schmeckt schwach sauer und röthet stark Lackmus. In Wasser und Alkohol ist sie nach allen

Verhältnissen löslich; die Auflösung, besonders die alkoholische, färbt sich an der Luft dunkel, indem Quellsatzsäure entsteht. Diese Umwandlung der Quellsäure in Quellsatzsäure unter Absorption von Sauerstoff aus der Luft geschieht sehr rasch durch Mitwirkung von Alkalien. Die Quellsäure ist eine vierbasische Säure; ihre Salze mit den Alkalien, desgleichen mit Magnesium und mit Eisenoxydul sind in Wasser löslich, die übrigen Salze für sich meist unlöslich, viele derselben aber in freier Quellsäure und ebenso auch durch Vermittelung des quellsauren Ammoniums (als Doppelsalze) löslich. Kein quellsaures Salz ist krystallisirbar. — Die Quellsatzsäure, in ähnlicher Weise wie die Quellsäure aus dem Kupfersalze abgeschieden, giebt mit Wasser eine dunkelbraune Auflösung und bleibt nach dem Verdampfen des Wassers als eine schwarzbraune, gesprungene, sich leicht vom Glase ablösende Masse zurück. Sie löst sich ziemlich leicht in Wasser; ihre wässerige Lösung ist braun gefärbt, röthet Lackmus, schmeckt aber nicht sauer, sondern zusammenziehend. Aus ihrer Lösung wird sie durch Salzsäure und andere Säuren, sowie durch Salmiak zum großen Theile gefällt. Die Quellsatzsäure ist eine schwächere Säure als die Quellsäure, treibt aber, wie diese, die Essigsäure aus deren Verbindungen aus und löst sich daher in essigsaurem Kalium, so daß beim Verdampfen des wässerigen Gemisches die Essigsäure entweicht. Sie ist eine fünfbasische Säure; ihre Salze sind schwarzbraun und stehen, was ihre Löslichkeit betrifft, den entsprechenden quellsauren Salzen im Allgemeinen etwas nach. Das Ammoniumsalz verliert beim Verdunsten der wässerigen Lösung Ammoniak, ohne jedoch seine Löslichkeit einzubüßen. Die Verbindungen der Quellsatzsäure mit den alkalischen Erden sind um so schwerer löslich, je mehr die Basis vorwaltet. Durch Thonerdehydrat wird die Quellsatzsäure aus ihren Lösungen vollständig gefällt. Das Eisenoxydulsalz verwandelt sich durch Oxydation an der Luft in ein basisches, unlösliches Oxydsalz. Das letztere ist in Ammoniak mit schwarzbrauner Farbe löslich. Die unlöslichen Salze geben mit quellsatzsaurem Ammonium ebenfalls lösliche Doppelsalze. Diesem Umstande ist es zuzuschreiben, daß das quellsatzsaure Ammonium, wenn es sich erst in einem Boden gebildet hat, zersetzend auf viele Mineralstoffe wirkt und sogar den Silicaten die Basen entziehen kann, welche, wenn die Quellsatzsäure sich allmälig weiter zu Kohlensäure oxydirt, in kohlensaure Salze umgewandelt und so in einen für die Pflanze aufnehmbaren Zustand versetzt werden. — Eine Vergleichung beider Säuren läßt uns leicht erkennen, daß die Quellsatzsäure als ein Oxydationsprodukt der Quellsäure anzusehen ist, eine Ansicht, welche auch darin eine Bestätigung findet, daß sie durch Wasserstoff im Entstehungsmoment in Quellsäure zurückverwandelt werden kann. — Die Geïnsäure, Acker- oder Torfsäure, $C_{20}H_{12}O_7$, entsteht aus ulmin- und huminsaurem Ammonium durch Oxydation an der Luft; in der Natur bildet sie sich hauptsächlich bei der Vermoderung gerbstoffhaltiger Pflanzen. Sie ist in Wasser löslich, verhält sich gegen Basen ähnlich wie die Huminsäure; die wässerige Lösung ist grünlich- bis kaffeebraun gefärbt. Mit Eisenoxydul bildet sie unlösliche Salze. An der Luft wird die freie Säure sowie ihre Salze durch Oxydation sehr schnell

in Quell- und Quellsatzsäure verwandelt. Was bereits über das Vermögen der Quellsatzsäure, Mineralien zu zersetzen, gesagt wurde, findet auch auf die Geïnsäure Anwendung; jedoch kommt hier noch ihre leichte Oxydirbarkeit hinzu, wodurch sie nach Senft zu einem kräftigen Desoxydationsmittel wird und z. B. schwefelsaure Salze zu Schwefelmetallen reduciren kann.

§. 288. Weniger auf Grund wissenschaftlicher Untersuchungen, als vielmehr, um den bei der Pflanzencultur gemachten Erfahrungen über die Abhängigkeit der Gewächse von der eigenthümlichen Beschaffenheit des ihrem Standorte angehörigen Humus einen Ausdruck zu geben, hat man schon längst in der Landwirthschaft, Forstwirthschaft und Gärtnerei besondere Arten von Humus unterschieden. Diese Unterscheidungen sind sowohl auf den Ursprung derselben, als auf ihr der unmittelbaren Wahrnehmung sich aufdringendes Gesammtverhalten begründet. Sie finden allerdings zum Theil in unseren Kenntnissen von der Pflanzenernährung und in der richtigen Würdigung der physikalischen Eigenschaften der verschiedenen humosen Stoffe eine hinreichende Erklärung, aber noch viel öfter suchen wir vergebens nach einer befriedigenden wissenschaftlichen Deutung der hierauf bezüglichen alltäglichen Erfahrungen. Vergleichen wir den Humus aus verwesendem oder vermoderndem Holze, aus dem Laubabfalle verschiedener Waldbäume, aus torfigem Wiesenboden, ferner denjenigen des Hochmoor-Torfes, der Heideerde, des fruchtbaren Ackerlandes und des an stagnirender Nässe oder an freien Säuren leidenden Bodens, ferner denjenigen, welchen die verschiedenen Mistarten liefern ꝛc., so begegnen wir theils den extremsten Verschiedenheiten, theils geringeren, kaum unterscheidbaren Nuancirungen in dem von der Beschaffenheit dieser verschiedenen Humusarten abhängigen Grade der Fruchtbarkeit oder — um es allgemeiner auszudrücken — in der vortheilhaften oder nachtheiligen Einwirkung jeder besonderen Art von Humus auf bestimmte Pflanzenarten. Der Gesichtskreis unserer Beobachtungen in dieser Beziehung muß über die landwirthschaftlichen Culturgewächse hinaus auf das ganze Gebiet der Pflanzenwelt, und besonders auf die große Mannigfaltigkeit der Bodenverhältnisse, welche den wildwachsenden Pflanzen zukommen, ausgedehnt werden, wenn wir die Motive zu einer umfangreichen und befriedigenden Lösung unserer Aufgabe finden wollen. Es entspricht der seit längerer Zeit herrschenden Richtung in der Agriculturchemie, daß man allenthalben, wo der Werth einer Bodenmischung, eines Bodenbestandtheiles oder Düngungsmittels für die Pflanzenernährung festgestellt werden soll, nur die elementare Zusammensetzung der betreffenden Stoffe oder Gemische, besonders den Stickstoffgehalt und die mit den Aschenbestandtheilen der Gewächse übereinstimmenden unorganischen Stoffe berücksichtigt. Diese Auffassung des eigentlichen Problems der Bodenkunde und Düngerlehre hat bereits viele Früchte getragen, wir müssen uns aber immer wieder daran erinnern, daß sie nur eine einseitige ist, weit davon entfernt, die gestellte Aufgabe überall wissenschaftlich und praktisch befriedigend zu lösen. Die Erfahrung bestätigt es allerdings, was nach jener Theorie, wenn wir sie auf die verschiedenen Humusarten

anwenden, von vornherein erwartet werden kann, daß z. B. der Humus aus vermodertem Holze für die Pflanzenernährung einen geringeren Werth hat, als derjenige, welcher aus zersetzten Blattorganen hervorging und daß der letztere dem thierischen Humus nachsteht, entsprechend dem Unterschiede dieser drei Arten Humus in ihrem Gehalte an Stickstoff, Phosphorsäure, Kali ꝛc., und besonders zutreffend erweist sich dieses aus der Analyse hergeleitete Verhältniß, wenn wir jene Theorie nur auf die hauptsächlichsten Repräsentanten der landwirthschaftlichen Culturgewächse anwenden; es verläßt uns aber diese theoretische Grundlage ganz und gar, sobald wir unsern Gesichtskreis auf das ganze Gebiet der Pflanzenwelt ausdehnen: denn die Elementaranalyse ist z. B. bis jetzt nicht im Stande gewesen nachzuweisen, worin es begründet liegt, daß Rhododendron- und Azalea-Arten nur auf Moorboden, die Eriken auf Heideboden, die eigentlichen Torfpflanzen auf Hochmooren ꝛc. gedeihen: und selbst innerhalb des kleineren Bereiches der landwirthschaftlichen Culturgewächse ist in ähnlichem Sinne noch mancher besondere Aufschluß von einer über den elementaranalytischen Gesichtspunkt hinausgehenden Agriculturchemie zu geben.

§. 289. Es müssen hier noch einige Ausdrücke erwähnt werden, welche durch frühere Agronomen, besonders Schübler, eingebürgert sind. Mild, auch wohl auflöslich nennt man den Humus in derjenigen Form, wie er in den gewöhnlichen fruchtbaren Bodenarten enthalten ist, also frei von Nebenbestandtheilen, welche den landwirthschaftlichen Culturgewächsen nicht zusagen, zugleich aber auch ausgezeichnet durch einen entsprechenden Grad von Auflöslichkeit oder vielmehr Verweslichkeit. — Der Ausdruck oxydirter Humus ist als antiquirt anzusehen, wenigstens läßt er keine nur irgend haltbare Definition zu. Vielleicht würde es angemessen sein, an seine Stelle die Bezeichnung roher Humus zu setzen, um damit den noch nicht weit genug fortgeschrittenen Verwesungsproceß oder überhaupt diejenige fehlerhafte Beschaffenheit zu bezeichnen, welche schon dadurch aufgehoben wird, daß ein solches Humusgemisch den in fruchtbarem Boden vorhandenen Bedingungen, besonders dem Zusammenwirken von Luft, Feuchtigkeit und Wärme unterworfen ist. — Unter saurem Humus versteht man im Allgemeinen jedes Humusgemisch, welches sich durch Gehalt an freier Säure auszeichnet. Fälschlich wird die Bezeichnung auch auf alle Arten von Humus ausgedehnt, welche unter dem Einflusse stagnirender Nässe, des Abschlusses der Luft und anderer ungünstiger Bedingungen entstanden, oder solchem Einflusse nur eine Zeitlang unterworfen waren. Man sagt z. B. von einem Boden, er sei versauert, wenn sich die nachtheiligen Wirkungen anhaltender übermäßiger Nässe an der Vegetation geltend machen; oder die Erde in einem Blumentopfe wird so benannt, wenn diese zu stark begossen war und die Topfpflanze danach zu kränkeln anfängt, indem die Wurzeln absterben und das überschüssige Wasser nicht mehr aufsaugen mögen. Ob eine Erde wirklich sauer sei, darüber entscheidet sehr einfach die Röthung von Lackmuspapier, welches man zwischen die zu prüfende feuchte Erde einklemmt, bis dasselbe genugsam befeuchtet ist, um die

Reaktion hervortreten zu lassen. Diese Art der Prüfung ist weit zuverlässiger, als das häufig empfohlene Verfahren, mit einem besonders bereiteten wässerigen Auszuge der Erde das Lackmuspapier zu befeuchten. Es zeigt sich, wenn man vielerlei Erden auf die angegebene Weise mit einander vergleicht, daß die saure Beschaffenheit unabhängig ist von der Bodenfeuchtigkeit: torfige Erden, welche ganz von Wasser bedeckt waren, sind häufig neutral, und umgekehrt reagirt der leichte Sandboden ebenso oft deutlich und stark sauer. Gehen wir auf die Ursachen zurück, welche die sauere oder nicht sauere Beschaffenheit des Humus bedingen, so ist zwar nicht zu leugnen, daß die Art der Zersetzung organischer Reste einen Antheil dabei habe, es ist aber vorzugsweise der Umstand entscheidend, ob alkalische Substanzen, hauptsächlich kohlensaures Calcium, zugegen seien oder nicht. Als allgemeinen Grundsatz kann man aussprechen: alle organischen Gemische, welche arm an Stickstoffverbindungen sind, liefern bei jeder Art der Verwesung oder Vermoderung einen saueren, d. i. einen durch freie mit dem Lackmuspapier erkennbare Säure ausgezeichneten Humus, gerade so wie auch die bei der trockenen Destillation derselben sich entwickelnden Dämpfe Essigsäure und andere freie Säuren beigemengt enthalten. Zu den stickstoffärmsten organischen Gemengen, welche Humus liefern, gehört das Holz; dessen Verwesungs- und Vermoderungsprodukte zeichnen sich daher stets durch sauere Beschaffenheit aus: denn wenn auch die Zersetzung so stattfindet, daß aller in dem Holze vorhandener Stickstoff (geringen Residuen von eiweißartigen Verbindungen angehörig) die Gestalt von Ammoniak annimmt, so ist die Menge des letzteren doch nie groß genug, um die aus der Zersetzung der Holzfaser und anderer in den Zellen abgelagerter stickstofffreier organischer Verbindungen etwa hervorgehenden Säuren zu neutralisiren. In dem Verhältnisse, wie der Stickstoffgehalt größer wird, kann je nach der Art der Zersetzung das der Humification unterworfene Gemisch eine bald sauere, bald neutrale, bald alkalische Beschaffenheit annehmen; und man wird in der That bei einem und demselben Gemenge abwechselnd die eine oder die andere Reaction beobachten. Wir sind z. B. gewohnt, uns den Mist als durch freies Ammoniak ausgezeichnet vorzustellen, und gewöhnlich werden wir auch, besonders den Schaf- und Pferdemist, alkalisch finden, da wir ihn meistens in demjenigen Stadium der Zersetzung beobachten, wo jene Bedingungen zutreffen; verfolgen wir aber den Zersetzungsproceß weiter, so sehen wir die alkalische Beschaffenheit je nach den mitwirkenden äußeren Agentien allmälig auf ein Minimum sich vermindern und zuletzt sogar in freie Säure übergehen, wenn nicht, wie es in einem kalkhaltigen Boden der Fall ist, die Gegenwart von kohlensaurem Calcium das Auftreten freier Säure überhaupt unmöglich macht und dem ganzen Zersetzungsprocesse von vorn herein eine andere Richtung giebt. — Für den Vegetationscharakter der verschiedenen Pflanzenstandorte ist kaum irgend Etwas in so hohem Grade von Einfluß und Bedeutung, wie der Umstand, ob der vorhandene Humus sauer sei oder nicht. Wir können darnach die ganze Pflanzenwelt in 3 Abtheilungen bringen: zur ersten gehören diejenigen Gewächse, welche einen Standort

von entschieden saurer Beschaffenheit verlangen, um daselbst die Bedingungen ihres fortgesetzten Gedeihens zu finden; die andere und wie es scheint bei weitem größte Abtheilung accomodirt sich sowohl dem sauren wie dem kalkhaltigen Boden; die dritte ist ausschließlich auf Bodenverhältnisse angewiesen, welche den sauren Humus ausschließen. Für die wildwachsenden Pflanzen des der Cultur nicht unterworfenen Bodens wird die letztere Bedingung durch ein im Laufe der Jahre nicht schwindendes oder sich immer wieder ergänzendes Quantum von kohlensaurem Calcium herbeigeführt. In diesem Sinne ist es zu erklären, wenn manche Gewächse, welche in der Regel nur auf „Kalkboden" vorkommen, zuweilen auch auf anderen Bodenarten angetroffen werden. Dabei ist allerdings zu bemerken, daß die meisten Böden nicht kalkfrei sind, sondern größtentheils soviel davon enthalten, wie die Pflanzen zu ihrer Ernährung bedürfen; es ist nicht ein vorwaltender Kalkgehalt erforderlich, sondern nur eben so viel, als ausreicht, um dem Auftreten freier Säure vorzubeugen; es müssen aber, wenn die vorhandene geringere Menge von Kalk nicht verloren gehen soll, welcher Verlust z. B. schon durch die Löslichkeit verschiedener Calciumsalze herbeigeführt werden kann, Bedingungen hinzukommen, durch welche der Verlust wieder ersetzt wird. Solche Bedingungen kann es verschiedene geben, u. a. die Zusammensetzung des Bodens aus hornblendehaltigen Gesteintrümmern, welche durch fortgesetzte Verwitterung der Hornblende die nöthigen Mengen von kohlensaurem Calcium aus diesem Minerale beständig von neuem liefern. Es würde also am richtigsten sein, als „Kalkflora" diejenigen Gewächse zusammenzufassen, welche an einem Standpunkte nur dann ausdauern, wenn derselbe frei von Säure bleibt. Wir dürfen wohl annehmen, daß nach dieser Bedeutung des Wortes die landwirthschaftlichen Culturgewächse, wenigstens der größere Theil, zur Kalkflora gehören, obschon dabei nicht verkannt werden darf, daß ihre Ansprüche in dieser Beziehung, wenn wir sie unter einander vergleichen, sehr verschieden sind. Wo wir also einen Boden durch das Lackmuspapier als sauer erkennen, muß durch Mergelung oder durch Kalken die Säure getilgt werden, und diese Operationen werden sich dann auch stets erfolgreich erweisen, sofern der Boden seinen übrigen Eigenschaften nach als fruchtbar gelten kann. — Den Gegensatz zur Kalkflora bilden diejenigen Gewächse, welche in ihrem Standorte sauren Humus verlangen, und daher von einem Boden verschwinden, nachdem derselbe durch Mergelung entsäuert ist. Diese „saure Flora" zerfällt je nach den übrigen Bodenverhältnissen, welche sie noch außerdem beansprucht, in viele Unterabtheilungen, welche hier nur angedeutet werden können, indem wir des sauren Wiesenbodens, der Waldvegetation, der Torfmoore, des Heidelandes und endlich des sauren Ackerbodens gedenken. Der Landwirth ist hauptsächlich auf die Beachtung des letzteren und des Wiesenbodens hingewiesen, während der Gesichtskreis des Gärtners sich auf die übrigen ausdehnt, und zwar nicht nur in dem negativen Sinne wie beim Landwirth, welcher darauf bedacht ist, seine Wiesen und Felder zu entsäuern, nachdem das Lackmuspapier ihm bestätigt, was die Wahrnehmung des Vegetationscharakters schon deutlich ausgesprochen hatte,

sondern bei der Cultur einer großen Anzahl von Garten- und Topf-Gewächsen handelt es sich darum, die entsprechende Erde herbeizuschaffen, und sie so zu behandeln, daß sie ihren sauren Charakter nicht verliert. Es würde also z. B. höchst fehlerhaft sein, Rhododendron- oder Azalea-Arten in ein anderes als ein Moorbeet zu bringen, oder dieses mit kalkiger Erde zu mischen. Die Heideerde in den Töpfen, worin Eriken 2c. gezogen werden, darf nicht mit hartem (kalkhaltigem) Wasser begossen werden, wenn nicht eine der wesentlichsten Eigenthümlichkeiten jener Erde verloren gehen soll; Entsäuerung der Bodenmischung würde derartige Pflanzen tödten oder sie wenigstens verkümmern, gleichwie von den Feldern der kleine Sauerampher, von den Wiesen viele Halbgräser (sogenannte „saure Gräser") nach der Mergelung verschwinden. Ueber die Waldvegetation liegen hauptsächlich Erfahrungen vor, wonach zwar nicht eigentlich die Existenz, wohl aber das mehr oder minder freudige Gedeihen der Hölzer von der Gegenwart oder Abwesenheit des säuretilgenden kohlensauren Calciums abhängig ist. — Auf die so nahe liegende Frage: welche Säure es eigentlich sei, wodurch die verschiedenen sauren Humusarten ausgezeichnet sind? läßt sich nur die Antwort geben, daß es wahrscheinlich keine einzelne Verbindung sein wird, sondern daß vielleicht alle die bereits genannten Säuren den sauren Charakter eines Erdgemisches bedingen werden, daß aber, je nach den mitwirkenden Bedingungen, bald die eine, bald die andere mehr vorherrschen wird; in den meisten Fällen ist vielleicht die Geïnsäure die vorherrschende. Daß die Menge desjenigen Körpers, welcher ein Humusgemisch sauer erscheinen läßt, meistens nur sehr gering sei im Verhältniß zu der ganzen Menge verbrennlicher (humoser) Substanz, geht aus den geringen Mengen von Alkali hervor, welche zur Aufhebung der sauren Reaction erforderlich sind. Bei Ackererden, welche wir mergeln, beugen wir dem Wiederkehren der sauren Beschaffenheit für eine Reihe von 15 bis 20 Jahren vor, wenn auch die Ackerkrume durch Mergel nicht mehr als $^1/_4$ Procent ihres Gewichtes kohlensaures Calcium bekommt, welches letztere noch obendrein nur zum kleinsten Theile in chemische Wechselwirkung mit den humosen Bodenbestandtheilen kommt. Saure Torf-, Moder- oder Heideerden werden schon vollständig entsäuert, wenn man sie mit Kalkwasser durchnäßt. Wie wenig Aetzkalk sie dadurch erhalten, läßt sich leicht berechnen: wir wollen beispielsweise annehmen, die wasserhaltende Kraft einer solchen Erde betrüge 350 Procent, d. h. 100 Theile der trockenen Erde brauchten, um ganz durchnäßt zu werden, 350 Gewichtstheile Wasser, und in dem Kalkwasser sei $^1/_{700}$ Kalkerde aufgelöst, so würde der mit Kalkwasser durchnäßten Erde $^1/_2$ Procent ihres Gewichtes Kalk mitgetheilt worden sein; und gewiß ist die zur Entsäuerung nöthige Menge Kalk meistens noch weit geringer. Es wurde schon früher erwähnt, daß auch Essigsäure und Ameisensäure in den Verwesungsprodukten organischer Stoffe vorkommen, und es muß dahin gestellt bleiben, ob diese und ihnen verwandte Säuren, überhaupt organische Säuren, welche nicht zu den humusartigen Stoffen gehören, dem gewöhnlichen sauren Humus im freien Zustande beigesellt seien, oder ob ein solches Vorkommen derselben nur ausnahmsweise stattfinde.

§. 290. Unter **kohleartigem** oder **verkohltem Humus** versteht man im Allgemeinen ein solches Humusgemisch, welches durch dunkle Färbung und Unlöslichkeit an die Kohle erinnert. Was die Unlöslichkeit betrifft, so bezieht sie sich nach **Schübler** nur auf das Verhalten zum Wasser, während andere Agriculturchemiker nur denjenigen Theil humoser Gemenge als „kohligen Humus" bezeichnen, welcher sich nicht einmal in wässerigen kohlensauren Alkalien löst. Zur schärferen Charakterisirung des Begriffes ist es erforderlich, daß wir von vornherein die nur durch physikalische Ursachen herbeigeführte Unlöslichkeit und Schwerverweslichkeit von derjenigen unterscheiden, welche in der chemischen Natur der Substanz begründet liegt. In ersterer Beziehung bietet die alltägliche Erfahrung viele Belege dazu dar, wie der bloße Grad der mechanischen Zertheilung und besonders das größere oder geringere Aufgequollensein durch Wasser von Einfluß ist auf die Löslichkeit und Zersetzbarkeit der Stoffe. Was namentlich die organischen Körper betrifft, so befinden sich sehr viele ursprünglich in einem durch Wasser erweichten, und höchst aufgelockerten Zustande, welchen sie durch bloßes Austrocknen verlieren, ohne ihn in gleicher Weise wieder zu erlangen, wenn sie von neuem mit Wasser in Berührung kommen. Durch diese Erhärtung oder Verdichtung büßen sie zugleich ihre theilweise vorherige Löslichkeit und ihre Leichtzersetzbarkeit ein. Als Beispiel möge der Kleber des Getreides und der Stärkekleister dienen: der erstere stellt in dem Zustande, wie man ihn durch Auskneten von Weizenmehl unter Wasser erhält, eine feuchte, plastische, zähe elastische Masse dar, zusammengesetzt aus mehreren stickstoffhaltigen organischen Verbindungen, von welchen ein Theil in Wasser, ein noch viel größerer Theil in wässeriger Essigsäure, desgleichen in wässerigem Ammoniak löslich ist; sich selbst überlassen geht der Kleber leicht in Fäulniß über. Durch Austrocknen aber schrumpft er zu einer harten spröden Substanz zusammen, welche selbst nach dem Pulverisiren den auflösenden und zersetzenden Einwirkungen wenigstens so lange widersteht, bis er nach längerer Berührung mit Wasser den früheren aufgequollenen Zustand wieder angenommen hat. Noch weit mehr wie der Kleber schrumpft feuchter Stärkekleister durch Eintrocknung zusammen, und wird zu einer harten Masse, welche selbst durch fortgesetzte Einwirkung des Wassers nicht wieder in den vorherigen höchst voluminösen, klebrigen Zustand zurückversetzt wird, und viel längere Zeit wie vor dem Eintrocknen bedarf, um durch wässerige Säuren oder Diastase aufgelöst und in Gummi ꝛc. verwandelt zu werden. Ganz ähnlich den genannten organischen Körpern verhalten sich die unter fortdauernder Einwirkung von Feuchtigkeit entstandenen Humusgemenge, überhaupt alle in Fäulniß oder Verwesung begriffenen organischen Reste. Es wurde in dieser Beziehung schon oben, wo von den physikalischen Eigenschaften der Humusstoffe die Rede war, der aus einer Auflösung ihrer Alkalisalze durch stärkere Säuren gefällten Humussäuren gedacht, welche nach dem Eintrocknen nicht wieder in den aufgequollenen und gelatinösen Zustand zurückkehren, mögen sie auch noch so lange der Einwirkung des Wassers ausgesetzt bleiben, desgleichen des Torfes und feuchter Modererden, deren physikalisches Ver-

halten durch bloße Eintrocknung so wesentlich modificirt wird, daß sie schon dadurch in ihrem chemischen Charakter ganz und gar verändert erscheinen, wenigstens soweit derselbe sich auf Löslichkeit und Verweslichkeit bezieht. Die zugleich hervortretende dunklere Färbung und die mehr spröde bröcklige Beschaffenheit machen sie verkohlten organischen Substanzen ähnlicher, und daher fand die Bezeichnung „verkohlter Humus" auf dieselben eine im strengen chemischen Sinne durchaus nicht gerechtfertigte Anwendung. Ein Gleiches gilt von dem animalischen Dünger, von welchem man auch häufig sagt, er sei „verkohlt", wenn er der trockenen Sonnenhitze ausgesetzt oder überhaupt in den scharf getrockneten Zustand übergegangen war, welcher seine düngende Wirkung auf ein Minimum herabsetzt, und zwar einzig und allein dadurch, daß er dann unthätig, d. h. unlöslich und unverweslich im Acker liegt, wenn auch sein Gehalt an Stickstoff und anderen die Pflanzenernährung unterstützenden Bestandtheilen nicht wesentlich vermindert war. Zu den Mitteln, solchen verkohlten Dünger oder verkohlten Humus wieder thätig und nutzbar zu machen, gehört neben der gehörigen Feuchterhaltung die Durchschichtung desselben mit Stoffen, welche den Verwesungsproceß neu anregen, z. B. mit frischem, in voller Zersetzung begriffenem Dünger, oder mit Kalk, welcher letztere zwar Ammoniak frei macht, aber dieser Verlust ist immer noch geringer, als gänzliche Wirkungslosigkeit, und er kann auch noch durch geeignete Mengung mit Stoffen, welche das Ammoniak zurückhalten, sehr vermindert werden. — Den in wässerigen Alkalien unlöslichen Theil der Humusgemenge bezeichnet man gewöhnlich im engeren Sinne des Wortes als „kohligen" oder auch wohl als „tauben Humus". Die hauptsächlichsten chemischen Bestandtheile eines solchen kohligen Humus scheinen Ulmin und Humin zu sein, welche, wie bereits früher erwähnt, beim Kochen mit starken Alkalien in Ulminsäure und Huminsäure übergehen. Der auch in kochender Kalilauge unlöslich bleibende Rest mag wohl bei gewissen Braunkohlenarten und überhaupt in Gemengen, bei welchen der Humificationsproceß unter Abschluß der Luft weit vorgeschritten ist, zum Theil aus Stoffen bestehen, welche den Hauptbestandtheilen der Steinkohle ähnlich sind; im gewöhnlichen Humus aber, namentlich in dem durch eigentliche Verwesung entstandenen, ist es vorzugsweise die noch nicht hinreichend humificirte Holzfaser, welche jenen auflösenden Einwirkungen widersteht, wie man sich deutlich durch das Mikroskop überzeugen kann.

Einen besonderen „harz- und wachshaltigen Humus" zu unterscheiden, hat gar keine Bedeutung mehr, seitdem man sich davon überzeugt hat, daß in den Torf- und Modererden, in der Heideerde, Lauberde und überhaupt in allen Arten humusreicher Erdgemenge verschiedene wachs- und harzartige Stoffe enthalten sind, welche durch Alkohol, Aether und andere ähnliche Auflösungsmittel ausgezogen werden können, und von denen schon bei den Harzen die Rede war.

Adstringirenden Humus nennt man denjenigen, welcher gerbsäureartige Stoffe beigemengt enthält, herrührend von gerbstoffhaltigen Laubabfällen, Rinden oder Holztheilen. Wir verweisen in dieser Be-

ziehung auf dasjenige zurück, was bereits bei den Gerbsäuren darüber gesagt ist. — Ebenso geht aus dem Bisherigen hervor, daß man unter „thierischem Humus", „Heidehumus", „Holzerde", „Lauberde" nicht etwa besondere chemisch unterscheidbare Humusstoffe verstehe, sondern daß die bei der Pflanzencultur beobachteten Eigenthümlichkeiten dieser verschiedenen Humuserden sich bis jetzt nicht anders deuten lassen, als durch den größeren oder geringeren Stickstoffgehalt, durch Gegenwart oder Abwesenheit freier Säure, durch wechselnde Mengen gerbsäureartiger Stoffe oder anderer Beimengungen, durch das gesammte physikalische Verhalten 2c.

Die Bedeutung des Humus für die Pflanzenernährung.

§. 291. Als Ausdruck der Vorstellung, welche man sich vor der Entwickelung der neuesten Lehren von der Pflanzenernährung über die Bedeutung des Humus machte, kann wohl der Ausspruch Albrecht Thaer's gelten, welcher im 2. Bande seiner „Grundsätze der rationellen Landwirthschaft" darüber Folgendes sagt: „Die Fruchtbarkeit des Bodens hängt eigentlich ganz von ihm (dem Humus) ab; denn außer dem Wasser ist er es allein, was den Pflanzen im Boden Nahrung giebt." Dann sagt er weiter: „So wie der Humus eine Erzeugung des Lebens ist, so ist er auch die Bedingung des Lebens. Er giebt die Nahrung dem Organismus. Ohne ihn läßt sich daher kein individuelles Leben, wenigstens der vollkommenen Thiere und Pflanzen auf dem Erdboden denken." „Also war Tod und Zerstörung zur Erhaltung und Hervorbringung neuen Lebens durchaus nothwendig. Je mehr Leben da ist, um so mehr erzeugt sich Humus, und je mehr Humus sich erzeugt hat, um desto mehr ist Nahrung des Lebensorganes vorhanden." Ferner heißt es an einer späteren Stelle: „Die Kraft oder der Reichthum des Bodens, oder was man auch zuweilen seine Fettigkeit nennt, hängt daher lediglich von ihm und seinem Verhältnisse ab." „Zugleich aber hat er auch physisch und als unzersetzter Körper betrachtet, eine merkliche Einwirkung auf den Boden 2c." — Gleichwie die gewichtigste Autorität unter den landwirthschaftlichen Schriftstellern und Lehrern sich in diesem Sinne über den Humus ausgesprochen hatte, so geschah es auch durch die meisten seiner Schüler, besonders diejenigen, welche die Statik des Ackerbaues auf der von ihrem Meister gelegten Grundlage weiter auszubilden bestrebt waren: sie verließen den mehr concreten Begriff des Humus, wie wir ihn vom chemischen Standpunkte auffassen, und der Name identificirte sich bei ihnen mit dem allgemeinen Begriffe der im Boden vorhandenen Pflanzennahrung. — Im Gegensatze zu den Statikern, und gleich von vornherein die Aufgabe der Statik, welche das Problem des Verhältnisses zwischen Dünger und Ernte lösen will, als unvereinbar mit einer richtigen Theorie der Pflanzenernährung erklärend, verfolgte C. Sprengel, in seinen ersten wissenschaftlichen Bestrebungen gleichfalls durch A. Thaer ange-

regt, den Weg der chemischen Untersuchung der humusartigen Stoffe. An diese Untersuchung reihten sich seine weitern Forschungen über die chemische Zusammensetzung des Bodens und die Mineralbestandtheile der Gewächse. Er gelangte dabei zu dem Resultate, daß der Humus nur die Bedeutung habe, den Uebergang der eigentlichen Pflanzennahrungsstoffe d. i. des Stickstoffs und der unorganischen Salze in die Gewächse zu vermitteln. — Am erfolgreichsten wurde die ältere Ansicht über den Humus bekämpft durch J. Liebig, und die neuere, den Humus als bedeutungslos oder wenigstens von ganz untergeordnetem Werthe für den pflanzlichen Lebensproceß hinstellende Theorie führt daher auch gewöhnlich Liebig's Namen. Die Polemik dieses berühmten Naturforschers gegen den Humus erschien hauptsächlich angeregt durch die Voraussetzung, als ob die Pflanzenphysiologen und wissenschaftlichen Landwirthe bis dahin keine Kenntniß von dem Antheile der atmosphärischen Kohlensäure an der Assimilirung des Kohlenstoffs, also des wichtigsten Elementarbestandtheiles in der verbrennlichen Substanz des Pflanzenkörpers, gehabt hätten. Obschon nun jene Voraussetzung unbegründet war, so verdanken wir ihr doch die Reihe von überzeugenden Argumentationen, durch welche Liebig jeden ferneren Zweifel an dem atmosphärischen Ursprunge des Kohlenstoffs in den organischen Körpern beseitigt hat. — Es ist hierbei noch besonders der werthvollen Untersuchungen Boussingault's zu gedenken, welche für eine Anzahl der hauptsächlichsten Repräsentanten der landwirthschaftlichen Culturgewächse das Gewichtsverhältniß der in den Ernten enthaltenen organischen Elementarbestandtheile zu der während einer Vegetationsperiode aus dem Boden verschwindenden organischen Substanz festgestellt haben.

§. 292. Wenn nun auch aus allen jenen Wahrnehmungen, Untersuchungen und Schlußfolgerungen auf das Evidenteste hervorgeht, daß die Pflanzenwelt im Allgemeinen und insbesondere die Culturgewächse den im Boden vorhandenen Humus weder verwenden, noch überhaupt bedürfen, um daraus das zur Hervorbringung ihrer eigenen organischen Substanz erforderliche Material zu entnehmen; so ist damit keineswegs die Bedeutung des Humus als eines der wichtigsten Bodenbestandtheile negirt. Diese Bedeutung wird sich am besten ins Licht stellen, wenn wir eine Reihe von Fragen in nähere Erwägung ziehen: 1. Wie verhalten sich dieselben Gewächse, je nachdem wir sie bei comparativen Versuchen in humusfreier Erde oder in gewöhnlichem humushaltigem Boden erziehen? Man sollte meinen, es sei nichts leichter, als solche Versuche auszuführen und also die darauf bezügliche Frage zu beantworten. Wollten wir indeß eine beliebige fruchtbare Erde ausglühen, um in einer ausgeglühten und in einer ursprünglichen Portion derselben Pflanzen wachsen zu lassen, so würde dem Versuche der comparative Werth schon darum abgehen, weil das Einäschern des Humus nicht ohne wesentliche und gar nicht genau zu ermessende, also nachher auch nicht corrigirbare, Veränderungen der übrigen Bodenbestandtheile stattfinden kann. Aehnliche Bedenken stellen sich entgegen, wenn man etwa, wie es auch öfter versucht worden ist, umgekehrt ver-

fahren, d. h. einem ausgeglühten Erdgemische vergleichungsweise humusartige Stoffe zusetzen und dieselben bei einer anderen Portion weglassen wollte: denn letztere enthalten entweder ihren besonderen Antheil an Stickstoff und unorganischen Körpern, und dann würde diesem eine etwaige günstige Wirkung beigemessen werden können, oder es sind künstliche (aus Zucker dargestellte) Huminsubstanzen, deren indifferente Wirkung auch noch nicht als negatives Resultat gedeutet werden darf, weil ihre Identität mit den natürlichen humusartigen Bestandtheilen fruchtbarer Bodenarten problematisch ist. Bei den meisten Versuchen, welche dahin gerichtet waren, nachzuweisen, daß der Humus kein für die Pflanzenernährung wesentlicher Bodenbestandtheil sei, hat man sich darauf beschränkt, einzelne Pflanzen in verschiedenen humusfreien Medien wachsen zu lassen, um die Ueberzeugung zu gewinnen, daß, wenn man nur die nöthige Menge Wasser und die übrigen unorganischen Nahrungsstoffe darbot, und die entsprechenden physikalischen Lebensbedingungen gewährte, sie zur vollständigen Entwickelung gelangten. Alle zur Entscheidung dieser Frage angestellten Untersuchungen, die in ähnlicher Weise wie bereits früher (pag. 4 u. ff.) beschrieben, angestellt wurden, indem man Samen in ausgeglühten Sand säete, führten zu dem Resultate, daß die Pflanzen auch bei Abwesenheit von Humus es zu voller Entwickelung bringen können. Allerdings läßt sich gegen die aus diesen Versuchen gezogene Schlußfolgerung einwenden, daß durch Abstoßung der äußern Zellschicht der Wurzeln sowie durch Absterben ganzer Wurzelfasern eine, wenn auch nur geringe Humusbildung möglich ist, allein die schon zu wiederholten Malen angeführte Methode, Pflanzen in einer wässerigen Lösung ihrer unorganischen Nährstoffe zu erziehen, dürfte als der beste Beweis dafür dienen, daß die Gegenwart von Humusstoffen für eine normale Entwickelung der Pflanzen nicht nothwendig ist.

§. 293. Die zweite von den Fundamentalfragen, welche über die Beziehungen der humosen Bodenbestandtheile zur Pflanzenernährung Aufschluß geben sollen: werden humusartige Stoffe durch die Wurzeln der Gewächse aufgenommen, und sind sie fähig, von den Pflanzen assimilirt zu werden? ist zum Theil schon oben, wo von den Löslichkeitsverhältnissen des Humus die Rede war, zur Erörterung gekommen, denn diese Frage hat nur dann eine Berechtigung, wenn nachgewiesen ist, daß humusartige Stoffe in der Bodenflüssigkeit gelöst vorkommen, eine von Liebig bestrittene Thatsache. Um den Beweis zu liefern, daß in dem gewöhnlichen Ackerboden so gut wie gar kein löslicher Humus vorhanden sei, berief sich Liebig auf die Versuche Sprengel's über die Löslichkeit der Humussäure und ihres Calciumsalzes; erstere braucht 2500, das humussaure Calcium 2000 Theile Wasser zur Auflösung; ihre Löslichkeit verliert sie durch Austrocknung nicht minder wie durch Gefrieren der wässerigen Lösung. Sprengel's Versuche bezogen sich aber nicht auf das unbestimmte und mannigfaltig zusammengesetzte Gemisch humusartiger Stoffe, wie es im fruchtbaren Boden enthalten ist, sondern nur auf einzelne künstlich abgeschiedene oder dargestellte Verbindungen, welche keineswegs den natürlichen Humus repräsentiren und

daher für unsere Frage ganz gleichgültig sind. Ferner soll nach Liebig durch kaltes Wasser guter Acker- und Dammerde noch nicht $1/_{100000}$ an löslichen organischen Materien entzogen werden, das Extract selbst soll nicht braun, sondern klar und ungefärbt sein. Beides ist bereits oben als nicht richtig dargethan: wenn vermoderte oder verfaulte Holzmasse kaum Spuren löslicher Materie an kaltes Wasser abgiebt, so ist davon kein Schluß zu ziehen auf das Verhalten der Humusmasse in fruchtbarem Boden, denn hier findet zwischen der verwesenden organischen Substanz und unorganischen Verbindungen, besonders Alkalien, eine Wechselwirkung statt, wodurch löslichere Humusgemische entstehen. Für den Grad der Löslichkeit finden wir einen gewissen Ausdruck in der Beschaffenheit des Wasserextractes der Bodenarten: bewerkstelligen wir den wässerigen Auszug einer Erde mit möglichst wenig kaltem Wasser, indem wir dieses hinreichend lange mit der Erde in Berührung lassen, so können wir ein Extract erhalten, worin bis zu 5 Procent an löslichen Stoffen, und unter diesen mehr als die Hälfte verbrennlicher Substanz enthalten ist. Die gewöhnliche Art, eine Erde mit Wasser auszuziehen, giebt uns immer eine weit verdünntere Auflösung, als sie innerhalb der durchfeuchteten Erde, worin Pflanzen wachsen, den Wurzeln der letzteren zur Absorption dargeboten ist. Auch erfahren wir durch vollständige Auslaugung einer Erde mit Wasser und durch Ermittelung der Gesammtmenge löslicher Stoffe in diesem Auszuge keineswegs die Quantität von löslicher organischer und unorganischer Substanz, welche während eines Sommers aus dem Boden in die Pflanzen übergehen kann; denn durch fortgesetzte Verwitterung der mineralischen Bodenbestandtheile und durch Verwesung der organischen Reste regenerirt sich beständig lösliche Materie. Auch auf das gewöhnliche Quellwasser, auf das Wasser der Tropfsteinhöhlen und ähnliche von der Natur bereitete wässerige Extracte von Erden weist Liebig hin, um darzuthun, daß keine löslichen humusartigen Stoffe im Boden vorhanden seien. Die Abwesenheit solcher Stoffe in jenem Wasser erklärt sich aber leicht, wenn wir bedenken, daß das ursprünglich in der oberen humushaltigen Erdschicht erzeugte Extract seinen Gehalt an aufgelösten organischen Stoffen verliert, indem es durch humusleere Erdschichten hindurchsickert, welche ihm jene humosen Bestandtheile wieder entziehen, ähnlich wie es durch Kohle geschehen würde. Durch einen besonderen Versuch kann man sich hiervon leicht überzeugen: es genügt, nur ein durch aufgelöste humusartige Stoffe gelb oder bräunlichgelb gefärbtes Ackererdenextract oder auch braune Mistjauche durch ausgeglühten Sand filtriren zu lassen; das Filtrat wird bei einer hinreichenden Menge des Sandes vollkommen farblos und frei von aufgelöster organischer Substanz sein. — Was nun den anderen Theil unserer zweiten Frage betrifft, ob nämlich das den Pflanzenwurzeln zur Auffaugung dargebotene Humusextract von ihnen zurückgewiesen oder unverändert aufgenommen und dann innerhalb des Organismus assimilirt werde? so lassen alle bisher darüber angestellten Versuche noch viel zu wünschen übrig, auch sind die aus diesen Versuchen gezogenen Schlußfolgerungen nicht immer als richtig anzu-

erkennen. Läßt man z. B. eine Pflanze in einem Medium wachsen, welches eine bestimmte Menge löslicher Humussubstanz enthält, so läßt der Umstand, daß dieser Humusgehalt geringer ist, nachdem die Pflanze eine Zeit lang vegetirt hatte, noch nicht unbedingt auf eine Aufnahme desselben durch die Pflanze schließen; die Differenz kann ebenso gut von einer Oxydation des Humus zu Kohlensäure herrühren. Man hat auch versucht, diese Fragen dadurch zur Entscheidung zu bringen, daß man untersuchte, ob humusartige Stoffe überhaupt im Stande seien, durch die pflanzliche Haut zu diffundiren. Die bisher darüber angestellten Untersuchungen haben zu entgegengesetzten Resultaten geführt. Detmer fand, daß humusartige Körper nicht diffundiren, während, wie schon früher erwähnt, Simon ein Diffusionsvermögen für die Doppelverbindungen der Phosphorsäure mit organischer Substanz nachgewiesen hat. Damit scheint wenigstens die Möglichkeit bewiesen zu sein, daß humusartige Verbindungen von den Pflanzen aufgenommen werden können. Es kann aber die Gesammtmenge von Humus, welcher als wässerige Lösung in die Gewächse übergeht, selbst unter den günstigsten Bedingungen immer nur gering sein, verglichen mit der Menge organischer Substanz, um welche die Pflanzen durch Assimilirung der Bestandtheile des Wassers und der Kohlensäure bereichert werden. Welche Bedeutung aber die etwa aufgenommene Humussubstanz für die Entwickelung der Pflanzen habe, kann bisjetzt selbstverständlich noch nicht einmal annähernd geschätzt werden.

§. 294. Eine weitere Frage, welche sich uns in Bezug auf die Bedeutung des Humus entgegenstellt, ist: werden Oxydations- oder anderweitige Zersetzungs-Produkte des Humus, welche bereits zu unorganischen Verbindungen geworden sind, zur Ernährung der Pflanzen verwendet? Wenn wir vorläufig von dem nie fehlenden Stickstoffgehalte des Humus absehen, so kann nur von 2 unorganischen Oxydations- und Zersetzungs-Produkten desselben die Rede sein, nämlich Wasser und Kohlensäure und von diesen ist es wiederum nur die Kohlensäure, welche hier in Betracht kommt. Es ist in der That eine allgemein verbreitete Ansicht, daß ein gewisses Plus von Kohlensäure zu der in der atmosphärischen Luft enthaltenen Menge eine gesteigerte Ernährung der Gewächse veranlasse, möge ihnen jener Ueberschuß durch die Wurzeln oder durch die Blätter zugeführt werden. Es stützt sich diese Meinung theils auf Wahrnehmungen über das üppigere Wachsthum von Pflanzen an kohlensäurereicheren Standorten, z. B. da wo der Boden durch kohlensäurereiche Quellen bewässert wird, oder in Mistbeeten und überhaupt unter dem Einflusse der Exhalationen rasch verwesender organischer Ueberreste, theils auf verschiedene Versuche. So z. B. ließ de Saussure Erbsen vergleichsweise in künstlichen Luftgemischen und in einer abgeschlossenen Atmosphäre gewöhnlicher Luft wachsen. Die Mittelzahl für die Zunahme am Gewichte der 10 Tage lang dem Sonnenlichte ausgesetzten Pflanzen war in reiner atmosphärischer Luft für jede Erbse 8 Gran, während das Mittel der Gewichtsvermehrung jeder Pflanze in einer Atmosphäre gewöhnlicher Luft, welcher $^1/_{12}$ Kohlensäuregas beigemengt war, 11 Gran betrug. Bei häufiger

Wiederholung des Versuches ergab es sich, daß die Pflanzen in einer solchen kohlensäurereicheren Luft beständig besser gedeihen, als in der atmosphärischen Luft; sie verwandelten in der nach dem genannten Verhältniß an Kohlensäure bereicherten Atmosphäre fast den ganzen Antheil von Kohlensäuregas in Sauerstoffgas. Er stellte noch einen anderen Versuch an, der, wie de Saussure sich selbst ausdrückt, auf directe Art beweist, daß die Damm- oder Düngererde den Gewächsen zuträglich ist, nicht nur wegen der Nahrungsmittel, sondern auch wegen des Einflusses, welchen dieselbe auf die Atmosphäre hat (ein Einfluß, der größtentheils in der Bildung von Kohlensäure besteht). Er hing nämlich an dem oberen Theile eines Recipienten, der ungefähr 150 Kubikzoll atmosphärische Luft hielt, zwei Unzen feuchter Dammerde auf und stellte diesen durch Wasser gesperrten Recipienten über einige zum Theil entwickelte Erbsenpflänzchen, deren Wurzeln zur Zeit des Versuches in reinem Wasser standen. Binnen 10 Tagen nahmen diese Pflänzchen, welche nicht im geringsten die aufgehängte Dammerde berührten, um ein Drittheil mehr in ihrem Wachsthume zu, als andere ähnliche Pflanzen, die zu gleicher Zeit unter einem, jenem ähnlichen Recipienten, in dem sich aber keine Dammerde befand, eingebracht worden waren. Die Luft unter dem Recipienten wurde alle 24 Stunden zwei mal erneuert. Das Gelingen der Versuche mit atmosphärischer Luft, welche $^1/_{12}$ Kohlensäure beigemengt enthielt, war von der Mitwirkung des directen Sonnenlichtes abhängig: denn im Schatten erhielten sich die Pflanzen in einer solchen Gasmischung nur 10 Tage und ihre Gewichtszunahme betrug nur 3 Gran, während dieselbe in reiner atmosphärischer Luft 5 Gran ausmachte. Auch überzeugte sich de Saussure, daß die Erbsenpflanzen nur dann im Stande waren, unter dem Einflusse des Sonnenlichtes einen solchen Ueberschuß an Kohlensäure zu ertragen und zu assimiliren, wenn freies Sauerstoffgas zugegen war. Durch Versuche ist aber auch ferner festgestellt, daß die Production organischer Substanz in der Pflanze durch einen größeren Kohlensäuregehalt des Bodens beträchtlich vermehrt wird. Sennebier fand, daß ein abgeschnittener und mit der Schnittfläche in kohlensäurehaltiges Wasser tauchender Pfirsichzweig die doppelte Menge Sauerstoff abschied als ein anderer, der die Kohlensäure nur aus der Luft entnehmen konnte. Peters stellte vergleichende Versuche mit Erbsen- und Haferpflanzen an, die er theils in ungelüftetem, theils in mit atmosphärischer Luft und theils in mit atmosphärischer Luft und Kohlensäure durchlüftetem Boden cultivirte; der Ertrag an trockener Pflanzensubstanz war bei den im durchlüfteten Boden gewachsenen Pflanzen bedeutend größer als bei den im undurchlüfteten Boden gewachsenen, am größten in dem mit Luft und Kohlensäure behandelten Boden. Ob nun aber dies ein Beweis für die Aufnahme der zugeführten Kohlensäure durch die Pflanzen ist, oder ob sich die günstigere Wirkung der Kohlensäure aus den durch sie herbeigeführten Umsetzungen von anderen Pflanzennährstoffen im Boden erklärt, muß dahin gestellt bleiben. Jedenfalls aber kann nicht geleugnet werden, daß die bei der Zersetzung des Humus im Boden gebildete Kohlensäure von sehr wesentlichem Einflusse auf die ganze Entwickelung der Gewächse ist.

§. 295. Es ist viertens zu untersuchen: wie verhält sich der Humus zu den übrigen Bodenbestandtheilen und wie vermittelt er ihre Beziehungen zur Pflanzenernährung? Unzweifelhaft sind die Oxydationszustände, Löslichkeitsverhältnisse und andere Eigenschaften der unorganischen Bodenbestandtheile durch die Gegenwart der humosen Stoffe mannigfaltig modificirt. Jene besonders bei den im Boden vorkommenden Eisenverbindungen und den schwefelsauren Salzen. Was die Löslichkeitsverhältnisse betrifft, so brauchen wir nur an diejenigen unorganischen Verbindungen zu denken, welche ursprünglich der organischen Substanz der Pflanzen- und Thierstoffe, aus welchen der Humus hervorging, angehörten: denn ebenso wie wir einer fein zerkleinerten Pflanze durch Wasser und andere Auflösungsmittel ihre unorganischen Bestandtheile nur zum Theil entziehen können, während umgekehrt in dem Extracte einzelne sich befinden, welche an und für sich unlöslich sind, so enthält auch der wässerige Auszug eines Humusgemisches die mit diesem verbunden gewesenen unorganischen Stoffe in einem anderen Verhältnisse, als sie sich auflösen würden, wenn sie für sich allein vorhanden wären. Fassen wir besonders das Verhältniß des Humus zu dem in ihm oder überhaupt im Boden vorhandenen Stickstoff ins Auge, so muß er uns als ein wahrer Regulator für den hierauf bezüglichen Theil der Pflanzenernährung erscheinen, wenn wir folgende Betrachtung anstellen: Denken wir uns aus einem durch nachhaltigen Reichthum ausgezeichneten Boden alle verbrennlichen Stoffe entfernt, den ganzen Stickstoffgehalt desselben aber in Form von Ammoniak oder salpetersauren Salzen nebst den übrigen zur Pflanzenernährung beitragenden unorganischen Stoffen zurückgeblieben, so haben wir statt des nachhaltigen fruchtbaren Bodens ein ebenso wohl für die nächste Zeit mit jenen Stoffen überladenes, als später leicht zu erschöpfendes Erdgemisch: durch den mangelnden Humus fehlt es an einem Stoffe, welcher alle diejenigen mechanischen und chemischen Eigenschaften in sich vereinigt, um den Reichthum an Stickstoffverbindungen und sonstigen Salzen zu einem für längere Zeit ausreichenden und dabei nach dem Bedürfnisse der Gewächse gleichmäßig ergiebigen Vorrathe von Nahrungsmaterial für die Pflanzen zusammenzufassen. Unter den unorganischen Bodengemengtheilen kann hierin keiner den Humus ersetzen, wenn auch einige ihn darin zu unterstützen geeignet sein mögen. Was namentlich die in agronomischer Beziehung wichtigste Stickstoffverbindung, das Ammoniak, betrifft, so kennen wir aus dem Obigen, die große Begierde aller humosen Stoffe, sich mit Ammoniak zu verbinden und ihre Eigenschaft, eine gewisse Menge desselben so innig zu binden, daß es schwer wieder davon getrennt werden kann. In diesem latenten Zustande befindet sich nun auch der größte Theil des Stickstoffs in jedem fruchtbaren Boden. In dem Maße, wie der Humus verwest, werden auch die von ihm mechanisch und chemisch gebunden gewesenen anderen Stoffe in den freien Zustand löslicher oder gasförmiger Verbindungen übergeführt. Würden diese auf einmal in Freiheit gesetzt, so wäre das Resultat dasselbe, als wenn man auf humusleerem Boden eine übermäßige Düngung mit löslichen Salzen anwenden wollte, welche ihren

wirksamen Bestandtheilen nach der Quantität jener frei gemachten Stoffe entsprechen. In einer durch ihre Fruchtbarkeit ausgezeichneten Erde (bester Weizenboden aus der Wallachei) fand Schulze 5,78 Procent verbrennliche Bestandtheile und eine Stickstoffmenge, welche 0,249 Proc. Ammoniak in 100 Theilen der bei 110° getrockneten Erde entspricht. Die übrige Mischung dieses Bodens läßt sich als eine „mergelig-lehmige" bezeichnen. Nehmen wir das Totalgewicht der Ackerkrume von 1 Fuß Tiefe und für die Fläche eines Magdeb. Morgens zu 2,500,000 Pfund an, so berechnet sich die Ammoniakmenge zu 6,225 Pfund. Gesetzt auch, die Hälfte dieses Ammoniaks wäre von den unorganischen Bodengemengtheilen gebunden, und somit dauernd latent, so behalten wir für das mit dem Humus verbundene Ammoniak 3,112 Pfund. Dies entspricht einer Gewichtsmenge von 9,786 Pfund Salmiak, oder nach dem Stickstoffgehalte 18,983 Pfund Salpeter. Von dem letzteren genügen zu einer mäßigen Düngung 50 Pfund pro Magdeb. Morgen (200 Pfund Salpeter entsprechen ihrem Stickstoffgehalte nach einer ziemlich starken Mistdüngung). Der Humus in diesem Boden braucht also jährlich nur $^1/_{379}$ seines Stickstoffs herzugeben, um Jahr aus Jahr ein den Verbrauch der Ernten an Stickstoff zu decken und in 12 Menschenaltern würde das an Humus gebundene Ammoniak noch nicht aufgezehrt sein, wenn auch gar kein Ersatz dafür gegeben würde. Offenbar müßte, wenn wir 9,786 Pfund Salmiak oder 18,983 Pfund Salpeter auf einen Magdeb. Morgen bringen wollten, für längere Zeit vollständige Unfruchtbarkeit hervorgebracht werden, so lange nämlich, bis der Regen den größten Theil dieser Salze ausgewaschen hätte. Auch wenn wir eine der schwerlöslichsten unorganischen Ammoniumverbindungen, das phosphorsaure Ammonium-Magnesium, nähmen, so wäre dadurch weder der momentanen Ueberfättigung, noch dem allmälig eintretenden Mangel abgeholfen, woran die Gewächse auf so gedüngtem Boden leiden würden. — Daß der Humus nicht nur eine unmittelbare chemische Einwirkung auf die unorganischen Bodenbestandtheile ausüben könne, sondern zugleich vermittelst der aus seiner Verwesung hervorgehenden Kohlensäure, bedarf wohl kaum einer besonderen Erwähnung.

§. 296. Die Antwort auf die fünfte Frage: wie verhält sich der Humus zu den Atmosphärilien? liegt zum Theil schon in dem Früheren. Alle einzelnen Bestandtheile der Atmosphäre kommen hierbei mehr oder weniger in Betracht. Vom Sauerstoff wissen wir, daß er eine fortgesetzte chemische Einwirkung auf die organischen Reste im Boden ausübt. Schulze findet es denkbar, daß die fortdauernde unbeschränkte Wirkung des mit den Pflanzenwurzeln in Berührung kommenden atmosphärischen Sauerstoffs den normalen Lebensverrichtungen vieler Gewächse zuwiderliefe und der Humus als eine Abwehr gegen jenen nachtheiligen Einfluß diente; eine Vermuthung, die allerdings nicht erwiesen ist, und nur die Bedeutung eines zu Versuchen anregenden Gedankens hat. Nach Mulder soll der in Verwesung begriffene Humus im Stande sein, bei gleichzeitiger Zersetzung des Wassers die Vereinigung des aus dem Wasser sich abscheidenden Wasserstoffs in dessen Entstehungsmomente mit

atmosphärischem, also freiem Stickstoffgase zu veranlassen und also Ammoniak zu bilden, welches sofort von dem Humus gebunden wird und in dieser Verbindung das Material liefert, woraus in der Pflanze, und zwar schon in den jüngsten Wurzelspitzen, welche jene Verbindung aufsaugen, organische Stickstoffverbindungen entstehen. Schulze gelang es, im Gegensatze zu den Mulder'schen Versuchen, nie, durch verwesenden Humus, welcher sich in einem abgeschlossenen Gefäße von atmosphärischer Luft umgeben befand, die geringste Menge des vorhandenen Stickstoffs zum Verschwinden zu bringen. Derselbe wiederholte die Versuche mit den verschiedenartigsten in Verwesung begriffenen organischen Substanzen, und modificirte sie zugleich in der Art, daß Alkalien theils beigemengt waren, theils fehlten, und ebenso der verschwundene Sauerstoff vergleichungsweise in dem einen Gefäße öfter ersetzt wurde, während es in dem anderen Gefäße nicht geschah. Auch die als Analogon zu jener Art der Erzeugung von Ammoniak dienenden Versuche mit fein vertheiltem metallischem Eisen, worauf Mulder so viel Gewicht legte, wollten Schulze nie gelingen. Auch von Anderen ist die Behauptung Mulder's, daß beim Rosten des Eisens Ammoniak gebildet werde, widerlegt worden. Eine Erklärung für die Thatsache, daß Mulder bei seinen Versuchen Ammoniak fand, haben wir vielleicht in dem Umstande zu suchen, daß das von ihm angewandte destillirte Wasser nicht sorgfältig genug gereinigt war, sondern salpetrigsaures Ammonium enthielt, welches sich, wie bereits im ersten Bande erwähnt wurde, nach Schönbein stets bei der Verdunstung des Wassers bildet. Neuerdings will E. Simon (landw. Versuchsstationen XVIII. pag. 460) nachgewiesen haben, daß die Humussäure die Eigenschaft besitzt, den Stickstoff der Luft zu absorbiren und Ammoniak zu bilden. Wenn sich auch diese Beobachtung bestätigen sollte, so ist doch anzunehmen, daß die auf diese Weise gebildete Menge von Ammoniak nur eine äußerst geringe ist, und für die Ernährung der Pflanzen wenig in Betracht kommt. Wichtiger aber ist jedenfalls diejenige Eigenschaft humoser Stoffe, das unter den Bestandtheilen der Luft nie fehlende Ammoniak zu binden und ebenso dasjenige, welches sich im Boden bei der Verwesung stickstoffhaltiger Substanzen bildet und ohne Gegenwart humoser Stoffe aus diesem in die Luft abdunsten würde. Es gehört zu den größten agronomischen Verdiensten Sprengel's, auf diese Bedeutung aller humosen Erden zuerst und nachdrücklichst hingewiesen zu haben.

Ende der organischen Chemie.

Sachregister.

A.

B.

C.

D.

E.

U.

V.

W.

X.

Z.

Leipzig. Druck von Grimme & Trömel.

Druckfehler-Verzeichniß.

Im ersten Bande

pag. IV,	Zeile 1	von oben	lies „früheren“	statt	„rüheren“.
= =	= 6	= =	= „Umfang“	=	„Anfang“.
= 171	= 7	= unten	streiche das (+).		
= 210	= 21	= =	lies „Anhydrid“	statt	„Anhydrit“.
= 495	= 16	= =	ist nach „körnigen Gyps“ einzuschalten: „dessen reine und weiße Abänderung Alabaster heißt; derben Gyps“.		

Im zweiten Bande

pag. 9,	Zeile 8	von oben	lies „in“	statt	„an“.
= 132	= 5	= unten	= „Da“	=	„Daß“.
= 371	= 7	= oben	= „Krümelzucker“	statt	„Kreidezucker“.
= 390	= 9	= unten	= „Trehalose“	statt	„Trefalose“.
= =	= 11	= =	= „Trehala“	statt	„Trefala“.

Schulze, Franz Ferdinand,

Franz Schulze's Lehrbuch der Chemie für Landwirthe zum Gebrauche bei Vorlesungen an landwirthschaftlichen Lehranstalten u. zum Selbstunterrichte
Bd.: 2

Leipzig 1878